

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM
SIR W. H. BRAGG-LONDON
W. L. BRAGG-MANCHESTER
G. FRIEDEL-STRESSBURG
V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN
K. HONDA-SENDAI
F. M. JAEGER-GRONINGEN

A. JOFFÉ-LENINGRAD
ST. KREUTZ-KRAKAU
SIR H. A. MIERS-LONDON
C. PALACHE-CAMBRIDGE (MASS.)
W. J. VERNADSKY-LENINGRAD
R. W. G. WYCKOFF-NEW YORK
F. ZAMBONINI†-NEAPEL

herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / K. Fajans / M. v. Laue

BAND 83

1932

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H. / LEIPZIG

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT
CORPORATION

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT
COMPANY LIMITED

Berkeley Square House, London, W. 1

Inhaltsverzeichnis des 83. Bandes.

Heft 1/2. (Ausgegeben im Juli 1932.)

	Seite
<i>T. Ito</i> (Tokyo, p. t. Manchester) and <i>J. West</i> (Manchester), The Structure of Hemimorphite ($H_2Zn_4SiO_5$). (With 4 figures)	4
<i>Ivar Oftedal</i> (Oslo), Die Kristallstruktur des Covellins (CuS). (Mit 1 Textfigur)	9
<i>F. Zambonini</i> † (Neapel) und <i>F. Laves</i> (Göttingen), Über die Kristallstruktur des Li_3PO_4 und seine Beziehung zum Strukturtyp des Olivin	26
<i>M. Straumanis</i> (Riga), Über das Gleiten und Verfestigen von Zinkeinkristallen. (Mit 6 Textfiguren)	29
<i>Nora Wooster</i> (Cambridge), The Crystal Structure of Ferric Chloride $FeCl_3$. (With one figure)	35
<i>G. Friedel</i> (Strasbourg), Contribution à l'étude du diamant	42
<i>Friedrich Rinne</i> (Freiburg i. Br.) und <i>Wilhelm Hofmann</i> (Leipzig), Untersuchungen über die Plastizität von Steinsalz und Sylvin unter Anwendung der Kegel- und Schneidendruckmethode. (Mit 9 Textfiguren)	56
<i>John W. Gruner</i> (Minneapolis, Min.), The Crystal Structure of Kaolinite. (With 5 figures)	75
<i>Th. Huzella</i> (Debrecen), »Fibrillogramm« der Kraftlinien des Kristallisationsprozesses. (Mit 10 Textfiguren)	89
<i>W. Nowacki</i> (Zürich), Stereochemie der Kristallverbindungen. IX. Geometrische Ableitung von Strukturtypen A_2B_3 . (Mit 6 Textfiguren)	97
<i>Fritz Spaenhauer</i> (Basel), Kristallographische Untersuchungen am Hydrocinchonin-dihydrobromid $C_{19}H_{24}ON_2 \cdot 2 HBr$. (Mit 2 Textfiguren) . . .	113
<i>J. Sekanina</i> (Brno, Č. S. R.), Letovicit, ein neues Mineral und seine Begleiter. (Mit 3 Textfiguren)	117
<i>C.A. Beevers</i> and <i>H. Lipson</i> (Liverpool), The Crystal Structure of Nickel Sulphate Hexahydrate, $NiSO_4 \cdot 6 H_2O$. (With 5 figures)	123
<i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>C. Hermann</i> und <i>M. Ruhemann</i> (Stuttgart), Die Kristallstruktur von Quecksilber. (Mit 3 Textfiguren)	136
<i>Franz Halla</i> und <i>Ernst Mehl</i> , Das Raumgitter des Natroliths	140
<i>Ernst Baier</i> (Berlin-Charlottenburg), Lamellarfarben in Leuzit	141
<i>Arne Ölander</i> (Stockholm), The Crystal Structure of $AuCd$. (With 1 figure)	145
<i>Schleede</i> und <i>M. Wellmann</i> , Notiz über die Herstellung eines Lindemannglases für Kapillaren zwecks Aufnahme von luftempfindlichen Substanzen mit langwelliger Röntgenstrahlung	148
<i>Marie Orłowa</i> und <i>A. Morosow</i> (Omsk, West-Sibirien), Hydrate der <i>d</i> -Weinsäure	150
<i>J. D. Bernal</i> (Cambridge), Rotation of Carbon Chains in Crystals	153

<i>I. N. Stranski und L. Krastanow</i> (Sofia), Notiz zur Frage der Gleichgewichtsform homöopolarer Kristalle	155
<i>Ivar Oftedal</i> (Oslo), Die Raumgruppe des Bournonits (CuPbSbS_3)	157
<i>Bücherbesprechungen</i>	159
<i>Referate IV</i>	R. 113—128

Heft 3/4. (Ausgegeben im August 1932.)

<i>John Henry Clouse</i> (Chicago), Investigations on the X-Ray Crystal Structures of CaCrO_4 , $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (With 1 figure) . . .	161
<i>O. E. Swjaginzeff</i> (Leningrad), Über das Osmiridium. Abhandlung I. (Mit 6 Textfiguren)	172
<i>O. E. Swjaginzeff und B. K. Brunowski</i> (Leningrad), Über das Osmiridium. Abhandlung II: Röntgenographische Untersuchung. (Mit 1 Textfigur) . . .	187
<i>F. Lihl</i> (Wien), Der Einfluß der Divergenz, der Präparatdicke und der Ein- dringtiefe auf die Präzisionsbestimmung von Gitterdimensionen nach der Methode von Debye und Scherrer. (Mit 15 Textfiguren)	193
<i>H. Brækken</i> (Trondheim), Die Kristallstruktur von Bleichlorid, PbCl_2 . (Mit 2 Textfiguren)	222
<i>Friedrich Rinne</i> (Freiburg i. Br.), Über parakristallines und kristallines Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphthylamin. (Mit 14 Textfiguren)	227
<i>A. Schubnikow und K. Zinserling</i> (Leningrad), Über die Schlag- und Druck- figuren und über die mechanischen Quarzzwillinge. (Mit 31 Textfiguren) . . .	243
<i>Gunnar Hägg</i> (Stockholm), Zum Kristallbau der Dithionate von Kalium und Rubidium. (Mit 1 Textfigur)	265
<i>H. Seifert</i> (Berlin), Über den Kristallbau von Doppelsalzen mit verschieden- artigem Anion	274
<i>F. Haag</i> (Stuttgart), Strukturformeln für Ebenenteilungen. (Mit 2 Textfiguren) . . .	301
<i>O. Carlsson und G. Hägg</i> , Zur Kenntnis des Kristallbaues einiger Kupfer- Zinnphasen	308
<i>W. Berg</i> (Berlin-Eichkamp), Über den Asterismus bei Röntgendiagrammen . . .	318

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

<i>Rudolf Brill</i> (Ludwigshafen-Oppau), Über die Gitterkonstanten von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und das Gitter von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	323
<i>Fritz-Erdmann Klingner</i> (Leoben), Die Entdeckung der Doppelbrechung des Lichtes am Kalkspat	325
<i>Bücherbesprechungen</i>	327

Heft 5/6. (Ausgegeben im November 1932.)

<i>M. E. Nahmias</i> (Paris), Analyse cristalline quantitative au moyen des rayons X. (Avec 5 figures)	329
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

	Seite
<i>Erwin Sauter</i> (Freiburg i. Br.), Röntgenuntersuchungen an polymeren und monomeren Butadiensulfonen. (Über hochpolymere Verbindungen.) 70. Mitteilung. (Mit 11 Textfiguren)	340
<i>W. H. Zachariasen</i> and <i>G. E. Ziegler</i> (Chicago), The Crystal Structure of Calcium Metaborate, CaB_2O_4 . (With 2 figures)	354
<i>Georg Kalb</i> (Köln), Die naturwissenschaftliche Methode zur Ermittlung kristallmorphologischer Konstanten. (Mit 9 Textfiguren)	362
<i>Werner Witteborg</i> (W.-Barmen), Zur Kristallmorphologie von Faujasit und Linneit. (Mit 7 Textfiguren)	374
<i>T. Ito</i> (Tokyo p. t. Manchester) and <i>J. West</i> (Manchester), The Structure of Bertrandite ($H_2Be_4Si_2O_9$). (With 4 figures)	384
<i>John W. Gruner</i> (Minneapolis), The Crystal Structure of Dickite (With 3 figures)	394
<i>Tom F. W. Barth</i> , The Structures of the Minerals of the Sodalite Family. (With one figure)	405
<i>B. Gofner</i> und <i>H. Strunz</i> (München), Über strukturelle Beziehungen zwischen Phosphaten (Triphylin) und Silikaten (Olivin) und über die chemische Zusammensetzung von Ardenit	415
<i>L. Egartner</i> , <i>F. Halla</i> und <i>E. Schwarz</i> , Das Raumgitter des Cadmiumsulfats $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$	422
<i>N. J. Seljakow</i> (Leningrad), Mechanismus der Plastizität. (Mit 25 Textfiguren)	426
<i>O. Hassel</i> und <i>N. Luzanski</i> , Röntgenuntersuchungen des Ammoniumbifluorids (NH_4HF_2)	448
<i>O. Mügge</i> (Göttingen), Zwillingsbau amethystartiger Quarze mit Rücksicht auf ihre Entstehungstemperatur. (Mit 14 Textfiguren u. 11 Bildern)	460
<i>G. V. Helwig</i> (Manchester), The Structure of Potassium Dithionate $K_2S_2O_6$ and the Measurement of the Integrated Reflection from a Small Crystal. (With 4 figures)	485
<i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>Henri Brasseur</i> (Liège), Sur les propriétés optiques des carbonates	493
<i>W. F. de Jong</i> und <i>H. J. Stek</i> , Blaue Na-W-Bronze	496
<i>F. Halla</i> und <i>L. Zimmermann</i> (Wien), Zur Struktur des Bleiformiats $Pb(HCOO)_2$	497
<i>M. v. Schwarz</i> und <i>O. Summa</i> (München), Praktische Auswertungshilfsmittel für Feinstrukturuntersuchungen	499
<i>El. v. Szádeczky</i> (Sopron), Die kristallographischen Verhältnisse einiger Methylglucosen. (Mit 2 Textfiguren)	501
<i>Sterling B. Hendricks</i> (Washington), Die Glanzkohle, A Different Form of Carbon?	503
<i>Autorenregister zu Band 83</i>	505
<i>Sachregister zu Band 83</i>	506

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden

The Structure of Hemimorphite ($H_2Zn_2SiO_5$).

By

T. Ito (Tokyo, p. t. Manchester) and J. West (Manchester).

(With 4 figures.)

Hemimorphite ($H_2Zn_2SiO_5$) belongs to the pyramidal class of orthorhombic crystals (symmetry di-digonal polar). The polar character of the crystal is well evidenced by the possession of pronounced pyro-electric properties—in virtue of which hemimorphite was at one time called electric calamine.

According to earlier investigators, the water present is only given off at red heat, and P. Groth therefore regarded it as water of constitution. We assumed this to be true when we began our investigations into the crystal structure, and were surprised on completing our work to find that, whilst half the water content was present in the form of OH groups, the remaining half existed as independent water molecules and could apparently be removed at an earlier stage than red heat without destroying the crystal structure. On re-examining the literature we were interested to find that F. Zambonini in 1908 had, from an examination of hemimorphite, concluded that one half of the water content was liberated continuously until about $500^\circ C$ without the crystal losing its transparency, whilst the other half could not be removed until a much higher temperature—when the crystal was destroyed.

Hemimorphite occurs in small thin plates parallel to (010). The crystals available—from Altenberg—were not considered suitable for quantitative work with the ionisation spectrometer, and our examination of the crystal is therefore qualitative. Some attempt to render the qualitative observations with the ionisation spectrometer from the (100), (010) and (001) faces comparable was made by arranging for these faces to have approximately equal areas and shape.

1. Unit Cell and Space Group.

The unit cell and space group were originally determined in these laboratories by Dr. St. Náráy-Szábo from a preliminary examination of the crystal, and we wish to thank him for making his data available.

An extended series of measurements, in which rotation photographs with CuK_α radiation and ionisation spectrometer measurements with RhK_α radiation were made, give the following dimensions for the unit cell

$$\begin{aligned} a &= 8.38 \text{ \AA}, \\ b &= 10.70 \text{ \AA}, \\ c &= 5.11 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

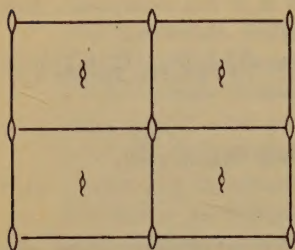


Fig. 1. Projection of certain symmetry elements of (001).

It follows that there are four molecules of $H_2Zn_2SiO_5$ in the unit cell.

The fact that the only condition for absent spectra is that $(h + k + l)$ shall be odd is exclusive evidence in favour of the space group C_{2v}^{20} .

The projection on (001) of some essential symmetry elements of this space group, and the trace of the unit cell are shown in fig. 1. There are reflection planes parallel both to (100) and to (010) and there are digonal screw axes parallel to the c axis. There are of course no centres of symmetry.

An atom in the general position has eight equivalent positions. These reduce to *four* if the atom is on either set of reflexion planes and to *two* if on both sets i. e. on the digonal rotation axes.

Expressing the coordinates of an atom by $\theta_1 = 2\pi x/a$, $\theta_2 = 2\pi y/b$, $\theta_3 = 2\pi z/c$ where x/a , y/b and z/c are the fractions of the cell edges a , b , and c , the intensity of reflection for the plane (hkl) will be proportional to $I = A^2 + B^2$ where

$$\begin{aligned} A &= \sum 8f \cos \pi/2 (h + k + l) \cos h\theta_1 \cos k\theta_2 \cos l\theta_3, \\ B &= \sum 8f \cos \pi/2 (h + k + l) \cos h\theta_1 \cos k\theta_2 \sin l\theta_3, \end{aligned}$$

the summation being taken over all atoms in the unit cell, f being the appropriate atomic scattering factor.

This expression contains the space group condition that $(h + k + l)$ must be even for reflections to occur.

2. Analysis.

We have to place eight zinc, eight hydrogen, four silicon and twenty oxygen atoms in the unit cell. The symmetry conditions require the Si atoms and at least one set of four O atoms to be on the reflection planes. The large scattering power of the Zn atoms relative to the other atoms makes it possible, from a brief survey of the experimental data (e. g. the (100) and (010) spectra), to deduce that the zinc atoms constitute one set of eight in the general position. Dimensional considerations

then suggest certain small regions of the cell as alone available for occupation by the zinc atoms. These regions are suggestively characterised by the fact that their centres are distributed uniformly through the cell at mutual distances apart of the order 3 Å. The higher order spectra from planes of type ($hk0$) are consistent with the supposition that zinc atoms occupy these regions.

Assuming the presence, as usual, of SiO_4 groups, we require to know how, if at all, they are linked to each other. Again, a general consideration of symmetry requirements and dimensional relations shows that the SiO_4 groups may either be independent, or linked in pairs by a common oxygen atom to form Si_2O_7 groups. No other groupings—such, for example, as continuous chains of SiO_4 groups—are permissible.

We examined the possible ways in which (a) independent SiO_4 groups and (b) Si_2O_7 groups could be arranged in the unit cell, and found that only one arrangement, involving the presence of Si_2O_7 groups, was at all reasonable structurally and could explain the experimental data.

3. The Structure Adopted.

The structure chosen is illustrated in fig. 2 which is a projection of the unit cell on (001). The structure contains Si_2O_7 groups. Such a group is illustrated in fig. 3 where two SiO_4 groups are so linked together that one oxygen atom is held in common. Regarding this oxygen atom as the common vertex of two tetrahedra of oxygen atoms it is seen that the orientation of the two tetrahedral bases is the same. The fact that this orientation is maintained throughout the crystal possibly accounts for the strongly polar character of the crystal. The zinc atoms are surrounded by three oxygen atoms and one OH group arranged tetrahedrally, the OH group lying on the reflexion plane parallel to (010) and being common to two such tetrahedra; each OH group is thus shared by two Zn atoms. Each oxygen atom—other than those held in common by two Si atoms—is associated with two Zn atoms and one Si atom. This arrangement will perhaps be clear from fig. 4 which is a schematic representation of a portion of the structure projected on (010).

The arrangement so far described satisfies the formula $H_2Zn_4Si_2O_9$, is electrically neutral and satisfies the valency rule. The water represented in this formula exists as OH and such a structure could not lose water without being destroyed.

To satisfy the formula $H_2Zn_2SiO_5$ we have to introduce into the above arrangement two molecules of H_2O per cell. These must by symmetry be placed on the digonal rotation axes, and examination shows that

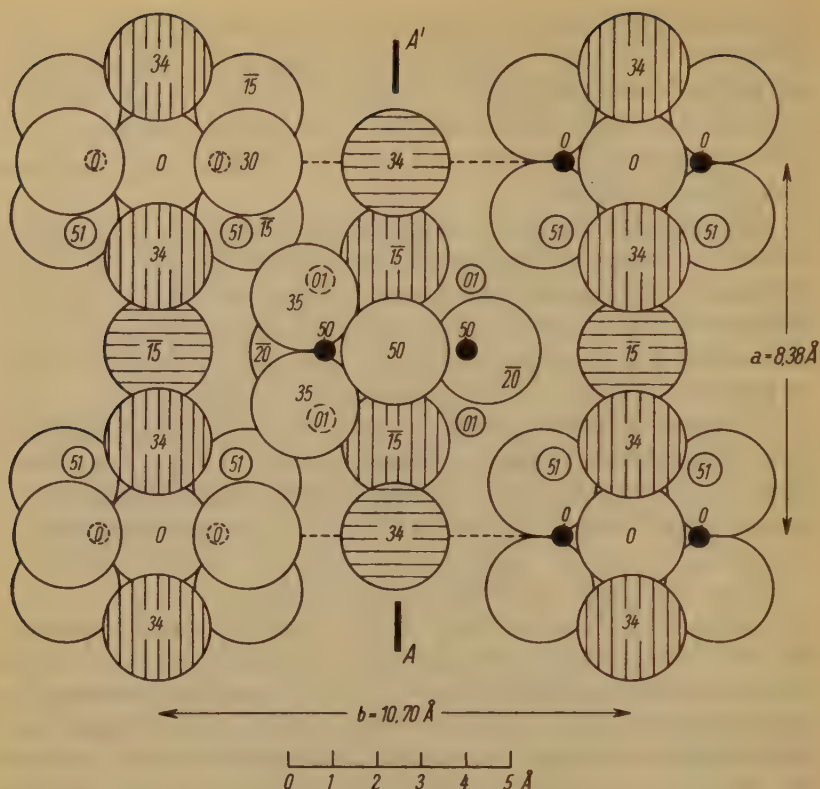


Fig. 2. Projection of structure on (001). Large open circles, large vertically shaded circles, and large horizontally shaded circles represent oxygen atoms, OH groups and H_2O molecules respectively. The small black circles represent silicon atoms and the somewhat larger open circles represent zinc atoms. Silicon and zinc atoms not directly visible are indicated by broken circles. In order to show more clearly the the position of these atoms, certain oxygen atoms have been removed from the right hand side of the reflection plane AA' . The numbers represent heights above the origin in decimal fractions of c axis.

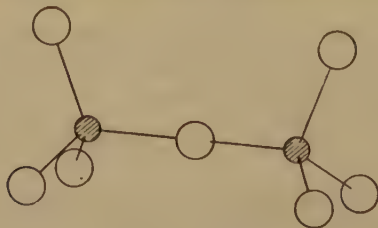


Fig. 3. Si_2O_7 group.

there is just sufficient room for them. We note, however, that such water molecules will be removable without breaking up the general structural scheme. Thus, in the complete structure proposed, whilst one half of the water present is essential—playing an important part in the formation of the structure and therefore being strictly water of constitution—the other half is not so essential.

Various ways of writing the formula for hemimorphite have been proposed. If it is considered desirable to give expression in the chemical formula to the structural aspect of the compound we would suggest the formula

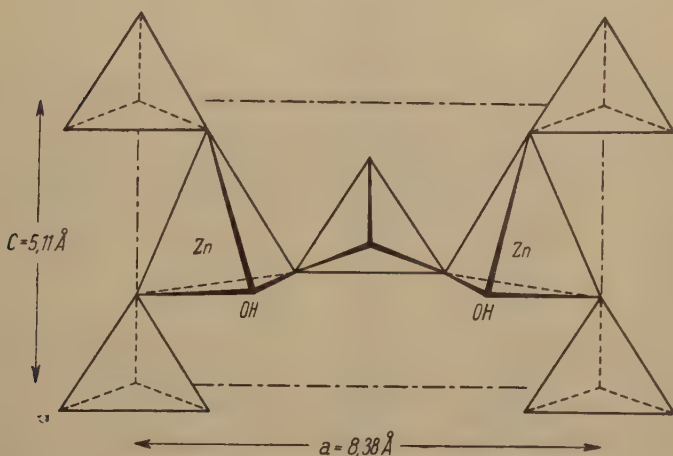
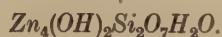


Fig. 4. Schematic representation of portion of structure projected on (010) to show way in which Si_2O_7 groups are held together by zinc atoms situated within a tetrahedral arrangement of three oxygen atoms and one OH group.

4. Results.

The typical positions of the various atoms in the cell are given in table I. In table II are collected the experimental results obtained with the ionisation spectrometer (RhK_α radiation). The intensities are given in arbitrary units, absolute measurements not being possible with the available material. For convenience of comparison, the experimental F value for (060) has been taken equal to the F value calculated from the structure. In table III are given the results for general planes (hkl) obtained from rotation photographs (CuK_α radiation); the intensities were estimated visually.

Table I.

Parameters expressed as decimal fractions of cell edges.
Origin on digonal rotation axis.

Atom.	Number in cell.	x/a	y/b	z/c
<i>Si</i>	4	0	0.160	0
<i>Zn</i>	8	0.300	0.342	0.010
<i>O_I</i>	2	0	0	0
<i>O_{II}</i>	8	0.161	0.187	0.850
<i>O_{III}</i>	4	0	0.187	0.305
<i>OH</i>	4	0.250	0.500	0.850
<i>H₂O</i>	2	0	0.500	0.350

Table II.

Observations with ionisation spectrometer (*RhK_α* radiation).

Indices	$\sin \theta$ (<i>Rh K_α</i>)	Intensity (arbitrary units)	<i>F</i> (experimental)	<i>F</i> (from structure)
(020)	0.057	216	72	87
(200)	.073	220	80	119
(040)	.115	190	93	107
(002)	.120	490	148	206
(400)	.146	212	110	120
(060)	.172	1000	260	260
(600)	.219	126	105	114
(080)	.229	—	—	7
(004)	.240	204	139	197
(0400)	.287	95	103	94
(800)	.292	16	42	58
(0420)	.345	77	107	100
(006)	.361	115	130	109
(1000)	.365	113	130	109
(0140)	.402	—	—	15
(1200)	.438	1.5	17	32
(0160)	.459	17	57	42
(008)	.481	34	85	64
(1400)	.511	15	58	39
(1600)	.585	8.5	48	22
(0010)	.601	12.5	60	51

On the whole the general agreement in tables II and III between the experimental and theoretical results can be regarded as satisfactorily supporting the structure proposed.

Table III.

General spectra obtained from rotation photographs using CuK_α radiation.

Indices	$\sin \theta$ (CuK_α)	Intensity (observed)	F (from structure)	Indices	$\sin \theta$ (CuK_α)	Intensity (observed)	F (from structure)
(110)	0.117	7	74	(150)	0.372	4	58
(011)	.167	6	72	(222)	.381	5	81
(101)	.176	1	17	(132)	.381	6	66
(121)	.228	—	6	(051)	.390	4	27
(220)	.233	8	66	(420)	.395	—	16
(130)	.234	10	163	(411)	.404	1	8
(211)	.249	9	129	(312)	.414	5	48
(031)	.251	9	143	(042)	.418	9	142
(112)	.354	4	63	(341)	.426	8	122
(310)	.284	3	49	(251)	.431	7	53
(301)	.314	9	160	(431)	.452	7	54
(231)	.320	8	154	(013)	.458	5	35
(022)	.334	5	73	(332)	.461	9	105
(240)	.342	4	77	(103)	.462	3	23
(321)	.346	5	68	(510)	.465	8	111
(330)	.351	9	149	(123)	.482	—	11
(202)	.354	7	106	(062)	.528	9	160

The interatomic distances obtained in this structure are in agreement with those usually accepted for the atoms concerned. The oxygen atoms around each Si atom are about 2.6 Å apart, those around each Zn atom are about 3.2 Å apart. The average distance of a Si atom from its oxygen neighbours is 1.63 Å whilst that of Zn from its oxygen neighbours is 1.97 Å. The zinc atoms are uniformly dispersed through the structure at about 3.3 Å apart.

In conclusion, we wish to thank Professor W. L. Bragg, F. R. S., for his interest and advice during the course of the work.

Summary.

The structure of Hemimorphite ($H_2Zn_2SiO_5$) has been determined by a qualitative X-ray analysis of the crystal using rotation photographs (CuK_α radiation) and the ionisation spectrometer (RhK_α radiation). The space group is C_{2v}^{20} and the unit cell has dimensions $a = 8.38$ Å, $b = 10.70$ Å and $c = 5.11$ Å. The structure is characterised by the presence of Si_2O_7 groups arranged throughout the crystal with the same orientation. These groups are held together by zinc atoms in such a way

that each *Zn* atom is surrounded by three oxygen atoms and one *OH* group (representing one half the water content of the crystal) arranged tetrahedrally. Each *OH* group is shared by two zinc atoms whilst each oxygen atom—other than those held in common by two silicon atoms—is linked to two zinc atoms and one silicon atom. The remaining half of the water present in the crystal exists simply as water molecules, thus confirming the experimental fact that half the water in hemimorphite is removable at temperatures below red heat without destroying the crystal.

Received April 4th, 1932.

Die Kristallstruktur des Covellins (CuS).

Von

Ivar Oftedal in Oslo.

(Mit 1 Textfigur.)

Der Covellin — Kupferindig, CuS — ist bereits von mehreren Forschern röntgenographisch untersucht worden. N. Alsén findet, daß eine Laue-Aufnahme volle hexagonale Symmetrie besitzt, daß Pulveraufnahmen von natürlichem und künstlichem CuS völlig übereinstimmen und daß die Struktur des CuS von derjenigen des FeS verschieden ist¹⁾. In einer späteren Arbeit²⁾ bestätigt er nochmals die volle hexagonale Symmetrie der Laue-Aufnahme. Mittels Laue- und Drehaufnahmen gibt er die folgenden Dimensionen der Elementarzelle an: $a = 3,76 \text{ \AA}$, $c = 16,26 \text{ \AA}$, $c/a = 4,32$. Diese Zelle muß 6 CuS enthalten. Atomlagen werden nicht angegeben. Lewis S. Ramsdell fand, daß der Covellin nicht mit Zinnober isomorph ist³⁾. B. Gossner und F. Mussgnug⁴⁾ geben nach neuer Bestätigung der vollen hexagonalen Symmetrie der Laueaufnahme nach (0004) die folgenden Dimensionen der Elementarzelle an: $a = 3,81 \text{ \AA}$, $c = 16,46 \text{ \AA}$, $c/a = 4,32$, und zwar mittels zweier guter Drehaufnahmen. Mit Benutzung einiger Intensitätsdaten sowie der Atomradien von V. M. Goldschmidt wird eine Anordnung von 6 Cu und 6 S in dieser Zelle vorgeschlagen, jedoch nicht näher nachgeprüft. Mit reichhaltigerem Material an Intensitätsdaten läßt es sich leicht zeigen, daß diese Anordnung nicht die richtige sein kann. Hierauf machen auch H. S. Roberts und C. J. Ksanda, welche die einzige mir bekannte auf Intensitätsberechnungen gegründete Strukturbestimmung versucht haben⁵⁾, aufmerksam. Roberts und Ksanda verglichen, wie Alsén, Pulveraufnahmen von Covellin und künstlichem CuS und finden wieder volle Identität. Laue-Aufnahmen werden wegen des starken Asterismus

1) Geol. För. Stockholm 47, 54. 1925.

2) Ebenda 58, 111. 1931.

3) Am. Min. 10, 281. 1925.

4) Ctbl. Min. (A) 1927, 412.

5) Am. J. Sci. 17, 489. 1929.

als unbefriedigend bezeichnet. Die Strukturbestimmung wird mittels Dreh- und Schaukelaufnahmen durchgeführt. Das Ergebnis wird auch durch Vergleich mit den Pulveraufnahmen geprüft. Die Übereinstimmung ist ziemlich gut; es kommen jedoch bedeutende Abweichungen vor. Roberts und Ksanda finden etwa die gleichen Dimensionen der Elementarzelle wie die oben erwähnten Verfasser, nämlich $a = 3,802 \text{ \AA}$, $c = 16,43 \text{ \AA}$, $c/a = 4,321$, und ebenso daß diese Zelle 6 CuS enthalten muß. Eine auffallende Eigentümlichkeit der angegebenen Struktur ist, daß sämtliche 6 S auf einer Geraden parallel zur c -Achse sitzen. Im übrigen muß auf die Arbeit von Roberts und Ksanda verwiesen werden. Die Struktur macht im ganzen einen wenig plausiblen Eindruck, worauf mich zuerst Herr J. D. Bernal in Cambridge (England) aufmerksam machte. Es erschien somit von einigem Interesse eine neue Strukturbestimmung für den Covellin zu versuchen. Um möglichst unabhängig arbeiten zu können habe ich vorderhand die Arbeit von Roberts und Ksanda nicht studiert. Es wurden während eines Aufenthalts im Mineralogischen Laboratorium in Cambridge 1930 eine Reihe von Dreh- und Schaukelaufnahmen gemacht. Die Herstellung und Bearbeitung derselben soll weiter unten näher besprochen werden. Es ergab sich zunächst eine Struktur, welche die Intensitäten ziemlich gut zu erklären vermochte. Volle Übereinstimmung konnte jedoch nicht erreicht werden, und außerdem machte die Struktur einen wenig befriedigenden Eindruck. Ein Vergleich zeigte, daß die Struktur fast identisch mit derjenigen von Roberts und Ksanda war; nur die Parameterbestimmungen zeigten kleinere Abweichungen. Nachher wurden gelegentlich andere denkbare Anordnungen geprüft; eine entschiedene Verbesserung wurde jedoch nicht erreicht. Schließlich wurde eine zweite Reihe von Schaukelaufnahmen beziffert, wodurch das Tatsachenmaterial etwas vermehrt wurde. Jetzt konnte unzweideutig gezeigt werden, daß die gefundene Struktur nicht richtig sein kann, und es gelang auch eine Anordnung zu finden, welche alle Intensitätsdaten sehr gut zu erklären vermag. Diese Anordnung macht auch einen befriedigenderen Eindruck.

Das benutzte Material stammte aus Sardinien und wurde mir in liebenswürdigster Weise von Herrn Prof. Dr. A. Hutchinson, dem damaligen Vorstand des Mineralogischen Museums in Cambridge, überlassen. Es bestand aus ziemlich großen tafeligen Fragmenten, welche verhältnismäßig gute Basisflächen oder Spaltflächen nach der Basis zeigten. Trotzdem war es sehr schwierig ein hinreichend ebenes Stückchen Basisfläche aufzufinden. Die für die Aufnahmen benutzten Fragmente wurden mittels eines scharfen Messers aus einem größeren Spaltungs-

stück ausgeschnitten, indem dasselbe auf eine Glasplatte gelegt wurde. Trotz dieser Vorsicht ließ sich hierbei eine leichte Biegung der Basisflächen nicht vermeiden. Durch Pressen der ausgeschnittenen Stücke zwischen zwei Glasplatten ließ sich diese Biegung teilweise wieder beseitigen. Eines der so erhaltenen Stücke erwies sich für Dreh- und Schaukelaufnahmen ziemlich geeignet. Eine Laufaufnahme desselben war zwar infolge des ziemlich starken Asterismus für weitere Bearbeitung wenig geeignet, zeigte aber sehr deutlich die volle hexagonale Symmetrie.

Von diesem Stück, das so klein war, daß es in das benutzte Röntgenstrahlbündel völlig eingetaucht werden konnte, wurden mittels des Bernalschen Röntgengoniometers¹⁾ die folgenden Aufnahmen gemacht, und zwar mit Kupferstrahlung: Eine Drehaufnahme um die c -Achse sowie einige Schaukelaufnahmen über je 15° um dieselbe Achse. Diese Aufnahmen zeigten starken Asterismus; die Schwärzungen hatten beinahe die Form von Debye-Scherrer-Linien, zeigten jedoch ganz deutliche »Schwerpunkte«, welche ziemlich genau lokalisiert werden konnten, so daß die Bezifferung gleichwohl eindeutig durchgeführt werden konnte; für die größten Glanzwinkel waren allerdings die Schwärzungen sehr verwaschen und abgeschwächt. Ferner Aufnahmen mit Schaukelung um die a -Achse über die Gebiete 0° — 15° , 13° — 28° , 25° — 40° , 39° — 54° , 52° — 67° ; Nullstellung: Basisfläche parallel zum Strahlenbündel. Diese Aufnahmen zeigten viel weniger Asterismus und lieferten ein sehr gutes Material. Auch waren sie sehr intensiv. Zur Kontrolle der Elementarzellengröße wurde außerdem eine Schaukelaufnahme um die zu c und a senkrechte Achse gemacht (die Richtung der a -Achse mußte mit Hilfe von Probeaufnahmen aufgesucht werden). Schließlich wurde zur Untersuchung der Ordnungen der Basis eine Drehaufnahme um eine schiefe Achse in der Basisebene gemacht. Bei der Mehrzahl der Aufnahmen wurde etwa eine Stunde belichtet. Die benutzte zylindrische Kamera besaß einen Durchmesser von 6,0 cm. Die Aufnahmen wurden nach dem graphischen Verfahren von J. D. Bernal²⁾ beziffert. Das so erhaltene Tatsachenmaterial enthalten die beigefügten Tabellen. Die Tabellen enthalten alle Indizes, welche in das Bereich der Aufnahmen fallen. Die Indizes sind abgekürzte hexagonale Indizes (hkl statt $hk(\div(h+k)l)$). Die Intensitätsangaben gründen sich auf ziemlich grobe Abschätzungen; auf genauere Angaben mußte verzichtet werden.

1) J. D. Bernal, A universal X-ray photogoniometer. J. Sc. Instr. 4, No. 9. 1927; 5, Nos. 8/9. 1928; 6, No. 10 u. 11. 1929.

2) J. D. Bernal, On the interpretation of X-ray, single crystal, rotation photographs. Pr. Roy. Soc. (A) 113, 117. 1927.

Aus den verschiedenen Arten von Aufnahmen ergeben sich die folgenden Abmessungen der hexagonalen Elementarzelle:

$$a = 3,75 \text{ \AA}, \quad c = 16,2 \text{ \AA}, \quad c/a = 4,32$$

in gutem Einklang mit den oben zitierten Angaben. Selbstverständlich ergibt sich hieraus mit Benutzung der Dichte 4,68 für Covellin wieder $Z = 6$. Meine Zahlenangaben dürfen nicht als Verbesserungen der früheren Angaben angesehen werden; eine größere Genauigkeit konnte hier nicht erzielt werden. Vielmehr stellen wahrscheinlich die Angaben von Roberts und Ksanda und auch von Gossner und Mussnug entschieden bessere Werte dar. Im folgenden sollen daher die Werte $a = 3,80 \text{ \AA}$ und $c = 16,4 \text{ \AA}$ benutzt werden.

Covellin.

I. Ordnungen der Basis. Daten aus einer Drehaufnahme.

<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.
001	—	005	—	009	—	0013	—	0017	—
002	s	006	ss	0010	sss	0014	m	0018	s
003	—	007	—	0011	—	0015	—	0019	—
004	s—	008	m+	0012	s	0016	m—	0020	s+

II. Daten aus Dreh- und Schaukelaufnahmen um die *c*-Achse.

<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.
100	sss	110	st	200	sss	210	?	300	m	220	m—	310	?
101	s—	111	—	201	ss	211	?	301	—	221	—	311	ss?
102	m—	112	—	202	ss	212	s	302	—	222	—	312	s
103	m+	113	—	203	s+	213	s+	303	—	223	—	313	s+
104	?	114	—	204	—	214	—	304	—	224	—	314	—
105	s	115	—	205	ss	215	—	305	—	225	—	315	—
106	s—	116	st—	206	?	216	—	306	m—	226	s+	316	—
107	m	117	—	207	s—	217	s—	307	—	227	—	317	s
108	m+	118	s—	208	s	218	s+						

III. Daten aus Schaukelaufnahmen um die *a*-Achse.

<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.		
		100	?	110	sst	200	?	210	?	300	m+	220	m+	310	?
001	—	101	m	111	—	201	s+	211	s+	301	—	221	—	311	?
002	s+	102	m+	112	—	202	m	212	s+	302	—	222	—	312	?
003	—	103	st	113	—	203	m+	213	m—	303	—	223	—	313	?
004	s	104	ss?	114	—	204	ss?	214	—	304	—	224	—	314	—
005	—	105	s+	115	—	205	s+	215	ss	305	—	225	—	315	—
006	sst	106	s+	116	st	206	s+	216	ss?	306	m	226	st	316	—
007	—	107	m+	117	—	207	m	217	m—	307	—	227	—	317	s—
008	st	108	st+	118	m—	208	st	218	st—	308	ss			318	m
009	—	109	s	119	—	209	s	219	?	309	—				
0010	ss	1010	s+	1110	—	2010	s—	2110	s	3010	—				
0011	—	1011	m+	1111	—	2011	s	2111	s+	3011	?				
0012	s	1012	ss	1112	s	2012	?	2112	—	3012	ss				
0013	—	1013	s+	1113	—	2013	s+	2113	s+	3013	?				
0014	st—	1014	st—	1114	m+	2014	m+	2114	m+	3014	m—				
0015	—	1015	s+	1115	—	2015	s	2115	s						
0016	m+	1016	s+	1116	s+	2016	s—								
0017	—	1017	m—	1117	—	2017	s—?								
0018	s+?	1018	s—												
0019	—	1019	s?												
0020	m—														

sst sehr stark, st stark, m mittelstark, s schwach, ss und sss sehr schwach. Die ? der Tabelle II bedeuten, daß die entsprechenden Flecke, falls vorhanden, außerordentlich schwach sind. In Tabelle III beziehen sich die ? meistens auf Interferenzen, welche in das Grenzgebiet des Aufnahmebereiches fallen und daher schwer beobachtbar sind.

Wie man sieht, enthält Tabelle III eine Bestätigung fast aller Daten aus I und II, aber auch eine ganze Reihe von neuen Daten. Wie erwähnt, waren die für Tabelle III benutzten Aufnahmen besonders intensiv; daher die durchgehends höheren Intensitäten in Vergleich mit I und II.

Wenn man von Abweichungen, welche in der Hauptsache von der allgemeinen Intensitätsabnahme mit wachsendem Glanzwinkel herühren, absieht, so lassen sich offenbar sämtliche Daten folgendermaßen zusammenfassen.

Fall I. $h - k = 3n$ (n ganze Zahl oder 0).Fall II. $h - k \neq 3n$.

Index l	Int. beob.
0	sst
1	—
2	—
3	—
4	—
5	—
6	st
7	—
8	m—
9	—
10	—
11	—
12	s
13	—
14	m+
15	—
16	s+
17	—

Index l	Int. beob.
0	s?
1	s+
2	m
3	m+
4	—?
5	s
6	s
7	m
8	st
9	s
10	s
11	m
12	ss
13	s+
14	m+
15	s
16	s—
17	s+

Dies gibt ein ungefähres Bild der gesamten Intensitätsverteilung. Wie man sieht, umfaßt der Fall I auch die Ordnungen von 004. Ein Vergleich mit Tabelle I zeigt, daß dies offenbar in Übereinstimmung mit den Beobachtungen ist. Zwar enthält Tabelle I die schwachen Reflexe 002, 004 und 0010, welche unter den verzeichneten Reflexen von Fall I keinen Platz finden. Dies ist aber zweifellos darin begründet, daß die Basisreflexe infolge der erwähnten tafeligen Form der Kristalle durchgehends viel intensiver als die übrigen Reflexe waren, insbesondere für die kleineren Glanzwinkel. Es muß somit vermutet werden, daß die Reflexe mit Index l gleich 2, 4 und 10 im Falle I ganz allgemein vorhanden sind, daß sie aber nur in dem günstigen Falle der Basisreflexe beobachtet werden können.

Strukturdiskussion. Die gefundene hexagonale Elementarzelle soll, wie erwähnt, 6 Cu und 6 S enthalten. Betreffs der beobachteten Auslöschungen gilt das folgende Gesetz: Im Falle I ist hkl abwesend, falls l ungerade ist, d. h.: hkl ist abwesend, wenn $h - k = 3n$ (n ganze Zahl oder Null) und l ungerade ist. Wir wollen annehmen, daß diese Bedingung exakt erfüllt ist, obschon es natürlich denkbar wäre, daß ein noch besseres Beobachtungsmaterial Ausnahmen zeigen würde. In dieser Bedingung ist die folgende als Spezialfall enthalten: hkl ist abwesend, falls l ungerade ist. Im Hinblick auf die volle hexagonale Sym-

metrie der Laufaufnahmen, welche wir ebenfalls als festgestellt ansehen wollen, ergeben sich hieraus als mögliche Raumgruppen

$$D_{3h}^4, C_{6v}^4, D_{6h}^4.$$

Die Eigentümlichkeit, daß sich sämtliche Intensitätsdaten wie oben zusammenfassen lassen, daß also innerhalb jeder Gruppe (Fall I und Fall II) die Intensität nur vom Index l abhängt, hat die folgende Bedeutung, wie man sich leicht überzeugen kann: die Atomlagen können nur von den Formen $00u$, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, v und $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, w sein, d. h.: in einer Drittelle mit den Dimensionen c und $a/\sqrt{3}$ liegen sämtliche Atome auf einer Geraden parallel zur c -Achse. (Mittels dieser Zelle lassen sich die Reflexe von Fall I beziffern, nicht aber diejenigen von Fall II.) Andererseits läßt sich sagen, daß sich die Atomlagen auf wenigstens zwei der erwähnten Koordinatenarten verteilen müssen, denn sonst müßten die Intensitäten überhaupt von h und k unabhängig sein.

Betrachten wir nun die Punktlagen der obigen Raumgruppen. Es kommen zunächst 6-zählige, 4-zählige und 2-zählige Lagen in Frage. Die 6-zähligen Lagen sind aber sämtlich unbrauchbar, denn sie gestatten ohne Entartung keine Koordinaten der erwähnten speziellen Art. Die 6 Punkte verteilen sich in allen Fällen auf nur zwei Ebenen senkrecht zur c -Achse. Da diese Ebenen im Abstand von $c/2$ aufeinander folgen, wäre außerdem eine Erklärung der beobachteten Basisreflexe (Tab. I) — wenigstens im Hinblick auf die Cu -Atome — unmöglich. Erwähnt sei auch, daß die entsprechenden Atomabstände zweifellos viel zu kurz ausfallen. Zur Verfügung stehen somit nur 4- und 2-zählige Lagen. Dieselben sind eben von der verlangten Art. Es sind:

Aus D_{3h}^4 und D_{6h}^4

$$(4a) \quad 00u; 00\bar{u}; 0, 0, \frac{1}{2} - u; 0, 0, u + \frac{1}{2}.$$

$$(4b) \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{u}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - u; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u + \frac{1}{2}.$$

$$(2a) \quad 000; 00\frac{1}{2}. \quad (2b) \quad 0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4}.$$

$$(2c) \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}. \quad (2d) \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}.$$

Aus C_{6v}^4

$$(2e) \quad 00u; 0, 0, u + \frac{1}{2}. \quad (2f) \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u + \frac{1}{2}.$$

Erstens läßt sich die Struktur — im Einklang mit der obigen Bemerkung — nicht ausschließlich aus den Lagen (4a), (2a), (2b) und (2e) aufbauen. Zweitens läßt sich sagen, daß auch die Cu -Lagen für sich nicht ausschließlich von dieser Art sein können, denn sonst müßte u. a. der obige Fall II für l ungerade nur sehr schwache Reflexe enthalten. Cu hat ja etwa das doppelte Streuvermögen von S . Es sei an dieser Stelle bemerkt,

daß Roberts und Ksanda Cu und S als zweifach ionisiert annehmen und somit ein Verhältnis der Streuvermögen von 3 : 2 finden¹⁾. Dies hat zwar für die Intensitätsberechnungen keine überragende Bedeutung. Ein Ionengitter ist aber bei einer Substanz wie Covellin von vornherein sehr unwahrscheinlich; außerdem ist der Covellin ein sehr guter Leiter der Elektrizität²⁾, was die Möglichkeit eines Ionengitters ausschließen dürfte. Im folgenden soll daher das Verhältnis der Streuvermögen von Cu und S gleich 2 : 1 gesetzt werden. (Eine Verwendung der genauen F -Kurven hat in diesem Falle nur wenig Zweck.)

Wir haben also festgestellt, daß wenigstens einige der Cu -Atome auf den Geraden $(x = \frac{1}{3}, y = \frac{2}{3})$ und $(x = \frac{2}{3}, y = \frac{1}{3})$ liegen müssen. Es ergeben sich somit für die Anordnung der 6 Cu die folgenden Möglichkeiten.

1. (4a) + (2c) oder (2d). — 2. (2a) + (2b) + (2c) oder (2d). —
3. (2a) + (4b). — 4. (2b) + (4b). — 5. (2a) + (2c) + (2d). —
6. (2b) + (2c) + (2d). — 7. (4b) + (2c) oder (2d). —
8. (2e) + (2e) + (2f). — 9. (2e) + (2f) + (2f). —
10. (2f) + (2f) + (2f).

Mit speziellen Parametern können die Anordnungen 8., 9. und 10. alle übrigen liefern; sie stellen also die allgemeinsten der möglichen Lagen dar. Da man bisher nicht hat feststellen können, ob die c -Achse des Covellins polar ist oder nicht, muß somit die Raumgruppe C_{6v}^4 als durchaus möglich stehen bleiben³⁾. Wir wollen aber vorläufig von dieser Raumgruppe absehen und nur die Anordnungen 1. bis 7. prüfen. Zuerst wollen wir den Parameter der Cu -Lagen vorläufig festlegen. Hierzu benutzen wir die Basisreflexe (Tab. I). Die Verteilung der 6 Cu in der Richtung der c -Achse läßt sich für die in Frage stehenden Anordnungen (1.—7.) ganz allgemein folgendermaßen ausdrücken: 4 Cu befinden sich in den Höhen $u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \bar{u}$, wobei u auch spezielle Werte wie $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ annehmen kann. Die übrigen 2 Cu befinden sich in den Höhen 0 und $\frac{1}{2}$ oder, was bei passender Änderung von u dasselbe bedeutet, in $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$. Wir wählen diesen letzteren Ausdruck. Die Strukturamplitude für die Basisreflexe lautet dann:

$$A = 2 Cu \cdot \left(\cos \frac{\pi}{2} l + (1 + e^{\pi i l}) \cdot \cos 2\pi l u \right).$$

1) Roberts und Ksanda, l. c. 498.

2) F. Beijerinck, N. Jb. Beil. Bd. 11, 441. 1897.

3) Roberts und Ksanda schließen auf Grundlage der Röntgendaten u. a. diese Raumgruppe aus; dies beruht aber auf einem Fehlschluß (l. c. S. 497).

Hierzu kommt der Einfluß des S -Gitters, der jedoch verhältnismäßig gering ist. Man sieht daß A — im Einklang mit der Beobachtung — für l ungerade gleich Null wird. Für l gerade gilt

$$A = 2 Cu \cdot \left(\cos \frac{\pi}{2} l + 2 \cos 2\pi lu \right).$$

Nun ist 006 sehr stark, — in der Tat so stark, daß man für jeden denkbaren Wert der unbekannten S -Amplitude auf einen hohen Wert von A schließen muß. Da nun in diesem Falle $\cos \frac{\pi}{2} l$ gleich $\div 1$ ist, muß somit $\cos 2\pi lu$ jedenfalls negativ sein. Hieraus ergibt sich, daß u zwischen 0,042 und 0,125 oder zwischen 0,208 und 0,25 liegen muß (man braucht nur die u -Werte zwischen 0 und $\frac{1}{4}$ zu untersuchen). Auch die Reflexe 008 und 0014 sind so stark, daß man in diesen Fällen mit Recht ähnliche Überlegungen geltend machen kann. Für 008 ist $\cos \frac{\pi}{2} l$ positiv; das Glied $\cos 2\pi lu$ ist also ebenfalls positiv anzunehmen; hiernach sollte u zwischen 0 und 0,031 oder zwischen 0,094 und 0,156 oder zwischen 0,219 und 0,25 liegen. Für 0014 ist $\cos \frac{\pi}{2} l$ negativ; $\cos 2\pi lu$ ist also negativ anzunehmen; hiernach sollte u zwischen 0,018 und 0,054 oder zwischen 0,089 und 0,125 oder zwischen 0,160 und 0,197 oder zwischen 0,232 und 0,25 liegen. Ähnlich kann man mit den übrigen Reflexen verfahren. Hervorgehoben seien die sehr schwachen Reflexe 002 und 004. Da für 002 $\cos \frac{\pi}{2} l$ negativ ist, ist ein negativer Wert von $\cos 2\pi lu$ kaum denkbar. Dies ergibt, daß u zwischen 0 und 0,125 liegen muß. Für 004 ist $\cos \frac{\pi}{2} l$ positiv, was auf einen negativen Wert von $\cos 2\pi lu$ schließen läßt. Hiernach liegt u zwischen 0,063 und 0,188. Aus dem sehr schwachen Reflexe 0010 erhält man in ähnlicher Weise, daß u zwischen 0 und 0,025 oder zwischen 0,075 und 0,125 oder zwischen 0,175 und 0,225 liegt. Ein Vergleich sämtlicher Daten dieser Art ergibt, daß u sicherlich zwischen 0,10 und 0,12 liegen muß, und daß er wahrscheinlich sehr nahe gleich 0,11 ist. Wir setzen daher vorläufig u gleich $\frac{1}{9}$. Hiermit sind die aus nur 2-zähligen Lagen aufgebauten Anordnungen, d. h. 2., 5. u. 6., ausgeschlossen. Die übrigen Anordnungen können alle — bei passender Anordnung der S — die Intensitätsverhältnisse in der Reihe $hk0$ (für $h - k = 3n$ sst, für $h - k \neq 3n$ ss) erklären und müssen somit näher untersucht werden.

Die Anordnung 1. läßt sich leicht ausschließen; es sei nur bemerkt, daß sie die mehr als mittelstarken Reflexe $hk3$, $hk7$ und $hk11$ von Fall II nicht erklären kann, denn die Cu -Amplitude erreicht hier nur den Zahlenwert $Cu\sqrt{3}$, und die S können hierzu nur wenig addieren, nämlich in dem einzigen Falle, der im Hinblick auf die geringen Intensitäten der $hk0$ mit $h - k \neq 3n$ denkbar scheint (die obige Anordnung 7.) höchstens $S\sqrt{3}$, und dies sogar nur unter sehr speziellen Voraussetzungen, welche nicht gleichzeitig für die erwähnten drei Arten von Reflexen erfüllt sein können.

Im Falle der Anordnungen 3. und 4. kann die Cu -Amplitude keinen Beitrag zu den erwähnten schwachen Reflexen $hk0$ liefern. Die S müssen also so angeordnet sein, daß sie für sich diese Reflexe sichtbar machen können, d. h. sie müssen eine der Anordnungen 1., 2. und 7. oder auch $(4a) + (2a)$ oder $(4a) + (2b)$ haben. Nun sind die Reflexe $hk4$ sämtlich außerordentlich schwach, — in der Tat meistens unsichtbar. Für die Anordnungen 3. und 4. der Cu lautet die Strukturamplitude in diesem Falle:

$$\text{Für} \quad h - k = 3n: \quad Cu \cdot (2 + 4 \cos 8\pi u);$$

$$\text{und für} \quad h - k \neq 3n: \quad Cu \cdot (2 - 2 \cos 8\pi u).$$

Wie man sieht, können diese Amplituden nie gleichzeitig sehr klein werden; ist die erste gleich Null, so ist die zweite gleich $3Cu$, und ist die zweite gleich Null, so ist die erste gleich $6Cu$. Schon hierdurch erscheinen die Anordnungen 3. und 4. für die Cu kaum denkbar. Wir benutzen nun den gefundenen Parameterwert $\frac{1}{3}$ und erhalten für $hk4$:

$$\text{Für } h - k = 3n: A = -1,76 Cu. \quad \text{Für } h - k \neq 3n: A = +3,88 Cu.$$

Der letztere Wert ist bereits bedeutend größer als der denkbar größte Wert der S -Amplitude ($6S$) und läßt sich somit überhaupt durch keine S -Anordnung auf Null reduzieren. Der Vollständigkeit halber wollen wir die möglichen S -Anordnungen kurz besprechen. Für die Anordnungen $(4a) + (2a)$ und $(4a) + (2b)$ sind die Strukturamplituden von h und k unabhängig; alle $hk4$ haben somit die gleiche S -Amplitude. Es ist klar, daß in diesem Falle die gesamte Strukturamplitude nicht gleichzeitig für alle $hk4$ klein gemacht werden kann. Für die S -Anordnungen 1. und 2. wird die gesamte Strukturamplitude im Falle von $hk4$:

$$h - k = 3n: A = -1,76 Cu + 2S + K. \quad h - k \neq 3n: A = +3,88 Cu - S + K.$$

(K ist eine positive oder negative Konstante, die vom S -Parameter abhängt.) Man sieht, daß es auch hier unmöglich ist, die beiden Amplituden

gleichzeitig klein zu machen. — Im Falle 7. erhält man schließlich für $hk4$ die Amplituden:

$$h - k = 3n: A = -1,76 Cu + 2K. \quad h - k \neq 3n: A = +3,88 Cu - K.$$

Hier bedeutet K wieder eine vom S -Parameter abhängige Konstante; die Grenzwerte derselben sind $-S$ und $+3S$. Auch hier ist es offenbar unmöglich die beiden A -Werte gleichzeitig klein zu machen; insbesondere kann der letztere A -Wert überhaupt nicht klein gemacht werden.

Es bleibt somit für die Cu nur die Anordnung 7. — (4b) + (2c) oder (2d) — übrig. In diesem Falle verschwinden die Cu -Amplituden für sämtliche $hk4$ gleichzeitig. Falls nämlich diese Amplitude für $h - k = 3n$ gleich A ist, so ist sie, wie weiter unten gezeigt, für $h - k \neq 3n$ gleich $-\frac{1}{2}A$. Es muß zunächst untersucht werden, ob (2c) oder (2d) zu benutzen ist. Eigentlich ist dies gleichgültig, denn man kann nach Belieben (2c) oder (2d) wählen; nur muß dann nachher untersucht werden, ob der Parameter in (4b) $-u \sim \frac{1}{3}$ — mit positivem oder negativem Vorzeichen zu nehmen ist. Wir ziehen es vor, u gleich $+\frac{1}{3}$ zu setzen und auf dieser Grundlage zwischen (2c) und (2d) zu entscheiden. Wie man leicht findet, können die beiden Anordnungen nur für Index l ungerade verschiedene Intensitäten liefern, und zwar natürlich nur, wenn $h - k \neq 3n$ ist. Für solche Indizes lauten die Strukturamplituden:

$$\text{Mit (2c):} \quad \pm Cu \sqrt{3} \cdot \left(2 \sin 2\pi l u + \sin \frac{\pi}{2} l \right);$$

$$\text{mit (2d):} \quad \pm Cu \sqrt{3} \cdot \left(2 \sin 2\pi l u - \sin \frac{\pi}{2} l \right).$$

Für $l = 3$ hat die beobachtete Intensität einen hohen Wert, mst. (2c) ergibt in diesem Falle eine Strukturamplitude von $\pm 1,3^* Cu$, (2d) entsprechend $\pm 4,7 Cu$. Dies entscheidet offenbar für (2d). Um ganz sicher zu sein muß man aber noch untersuchen, welchen Einfluß die S haben können. Betrachten wir die $hk0$, so ergeben die Cu die folgenden Strukturamplituden (gleichgültig ob (2c) oder (2d) benutzt wird):

$$\text{Für } h - k = 3n: +6 Cu; \quad \text{für } h - k \neq 3n: -3 Cu.$$

Die letztere Amplitude entspricht somit einer Intensität, welche gleich $\frac{1}{4}$ der maximalen Intensität vom Cu -Gitter ist und müßte sehr deutlich sichtbare, wahrscheinlich beinahe mittelstarke Reflexe veranlassen. Die Reflexe dieser Art sind aber, wie schon erwähnt, sehr schwach; gleichzeitig sind die Reflexe der ersteren Art außerordentlich stark. Folglich müssen die S so angeordnet sein, daß ihre Strukturamplitude für $h - k \neq 3n$ ziemlich stark positiv wird, das heißt: die Mehrzahl der S ,

also mindestens 4 S , müssen Koordinaten $00z$ haben. Dies bedeutet aber, daß nur die übrigen S , also höchstens 2 S , die Reflexe mit Index l ungerade beeinflussen können. Es ist also unmöglich mit Benutzung von (2c) für $hk3$ mehr als schwache Reflexe zu erhalten. Wir müssen somit (2d) benutzen und erhalten für die Cu die folgenden Lagen:

$$(4b) \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{u}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - u; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u + \frac{1}{2}. \quad u \sim \frac{1}{9}.$$

und (2d) $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}.$

Dieses Ergebnis stimmt mit der Struktur von Roberts und Ksanda überein; nur haben diese Forscher den Parameter etwas anders bestimmt ($u = 0,093$). Dieses Cu -Gitter für sich ergibt schon eine angenäherte Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten.

Die möglichen S -Lagen müssen nun diskutiert werden. Wie soeben gezeigt, müssen wenigstens 4 S Koordinaten von der Form $00z$ haben. Hieraus ergeben sich die folgenden Möglichkeiten:

1. (4a) + (2a) oder (2b). 2. (4a) + (2c) ((2d) ist ja von Cu besetzt).
3. (2a) + (2b) + (2c).

1. Die S haben alle Koordinaten von der Form $00z$. Die gesamte Strukturamplitude lautet für $hk0$:

im Falle $h-k=3n$: $+6Cu + 6S$; im Falle $h-k \neq 3n$: $-3Cu + 6S$.

Da wir das Verhältnis der Streuvermögen von Cu und S gleich 2:1 angenommen haben, sollten hiernach im letzteren Falle die Intensitäten gleich Null werden. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die entsprechenden deutlich sichtbaren Reflexe dadurch zu erklären sind, daß das Verhältnis der Streuvermögen ein anderes sein sollte, denn die Abweichung von 2:1 müßte dann sehr bedeutend sein, was man leicht erkennen wird. Diese Anordnung würde der Struktur von Roberts und Ksanda entsprechen. Diese Verfasser haben, wie erwähnt, ein Ionengitter angenommen und infolgedessen das Verhältnis der Streuvermögen gleich 3:2 gesetzt. Selbst in diesem Falle würde aber die kleinere Intensität nur 1 Hundertstel der größeren betragen, und es ist kaum denkbar, daß die entsprechenden Reflexe unter diesen Umständen sichtbar sein würden. Es gibt aber auch andere Einwände gegen diese Struktur. Die Strukturamplituden für das Cu -Gitter allein lauten:

$$\text{Ia. } l \text{ gerade und } h-k=3n: \quad +2Cu \cdot \left(\cos \frac{\pi}{2} l + 2 \cos 2\pi l u \right).$$

$$\text{Ib. } l \text{ gerade und } h-k \neq 3n: \quad - Cu \cdot \left(\cos \frac{\pi}{2} l + 2 \cos 2\pi l u \right).$$

IIa. l ungerade und $h - k = 3n$: 0.

IIb. l ungerade und $h - k \neq 3n$: $\pm Cu \sqrt{3} \cdot \left(\sin \frac{\pi}{2} l - 2 \sin 2\pi l u \right)$
 $\left. \begin{array}{l} + \text{ für } h - k = 1, 4, \dots \\ - \text{ für } h - k = 2, 5, \dots \end{array} \right\}$

Nun ist bei der in Frage stehenden Struktur die S -Amplitude für l ungerade immer gleich Null. Aus Reflexen der Art IIb ließe sich somit der Parameter der Cu -Lagen unabhängig bestimmen oder prüfen. Versucht man dies, so findet man schnell, daß der Parameter $\frac{1}{3}$ und benachbarte Werte keine Übereinstimmung mit der Beobachtung liefern. Insbesondere berechnet sich für $hk5$ eine etwa dreimal so große Intensität als für $hk7$, während die Beobachtung gerade das umgekehrte erwarten läßt; und dies läßt sich durch mäßige Änderungen von u nicht wesentlich ändern. Da u nicht wesentlich von $\frac{1}{3}$ abweichen kann, ist somit diese S -Anordnung ausgeschlossen.

In 2. und 3. haben je 4 S Koordinaten $00z$. Die übrigen 2 S besetzen in beiden Fällen die Lagen $(2c) = \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$, und nur diese 2 S können für l ungerade die Intensitäten beeinflussen. Mittels der Reflexe IIb kann somit diese Anordnung der 2 S unabhängig geprüft werden. Für den Fall IIb lautet die Strukturamplitude der 2 S :

$$\mp S \sqrt{3} \cdot \sin \frac{\pi}{2} l \cdot \left\{ \begin{array}{l} - \text{ für } h - k = 1, 4, \dots \\ + \text{ für } h - k = 2, 5, \dots \end{array} \right.$$

Die gesamte Strukturamplitude ist also

$$\pm \sqrt{3} \cdot \left(Cu \cdot \left(\sin \frac{\pi}{2} l - 2 \sin 2\pi l u \right) - S \cdot \sin \frac{\pi}{2} l \right).$$

Berechnet man mit diesem Ausdruck und dem Parameter $\frac{1}{3}$ die Einzelwerte, so findet man nicht nur, daß diese Anordnung der 2 S durchaus möglich ist, sondern daß diese Reihe von Intensitäten auch eine Korrektion und genauere Festlegung von u erlaubt. Man findet nämlich:

Index l	Strukturamplitude für: $u = \frac{1}{9}$ $u = \frac{1}{10}$ $u = 0.107$			Int. beob.
1	— 1.36	— 1.17	— 1.29	s +
3	— 3.86	— 4.15	— 4.00	m +
5	+ 2.04	+ 0.87	+ 1.62	s
7	+ 2.54	+ 2.42	+ 2.60	m
9	+ 0.87	+ 2.91	+ 1.70	s
11	— 4.27	— 2.91	— 3.98	m
13	— 0.30	— 2.42	— 1.31	s +
15	+ 2.10	— 0.87	+ 1.22	s
17	+ 3.10	+ 4.15	+ 4.00	s +

Der Parameter 0,107 sollte hiernach ein sehr genauer Wert sein; der richtige Wert dürfte nicht mehr als $\pm 0,001$ davon abweichen. Der Gang der berechneten Intensitäten entspricht, wie man sieht, genau demjenigen der beobachteten. Von einer quantitativen Übereinstimmung kann man zwar nicht sprechen, aber in Betracht der sehr schwierigen Abschätzung der Intensitäten von Schaukelaufnahmen ist dies auch nicht zu erwarten.

Diese Anordnung der $6Cu + 2S$ ist also als festgestellt anzusehen. Wir haben somit noch nur die z -Koordinaten der übrigen 4 S zu bestimmen. Da die obige S -Anordnung 3. z. B. für 0012 eine viel zu hohe Intensität ergibt, kommt nur die Anordnung 2. in Frage. Es handelt sich daher um die Bestimmung des Parameters v der Lagen (4a). Die Strukturamplituden des S -Gitters lauten:

- Ia. $h - k = 3n$ und $l = 4m$: $S \cdot (+2 + 4 \cos 2\pi lv)$.
 Ib. $h - k = 3n$ und $l = 4m + 2$: $S \cdot (-2 + 4 \cos 2\pi lv)$.
 Ic. $h - k \neq 3n$ und $l = 4m$: $S \cdot (-1 + 4 \cos 2\pi lv)$.
 Id. $h - k \neq 3n$ und $l = 4m + 2$: $S \cdot (+1 + 4 \cos 2\pi lv)$.
 IIa. $h - k = 3n$ und l ungerade: 0.
 IIb. $h - k \neq 3n$ und l ungerade: $\mp S \sqrt{3} \cdot \sin \frac{\pi}{2} l \cdot (-$ für $h - k = 1,$
 $4, \dots; +$ für $h - k = 2, 5, \dots).$

Der Parameter hat somit nur für l gerade einen Einfluß. Eine genaue Festlegung dieses Parameters mittels der Intensitäten allein ist kaum möglich, denn die Intensitäten konnten nicht mit hinreichender Genauigkeit abgeschätzt werden. Wir merken uns aber folgendes. Berechnen wir für $hk8$ die gesamten Strukturamplituden, jedoch ohne Berücksichtigung des Gliedes $S \cdot 4 \cos 2\pi lv$, so erhalten wir

$$\text{für } h - k = 3n: +5,46; \text{ und für } h - k \neq 3n: -2,73.$$

Nun sind in beiden Fällen $hk8$ starke Reflexe; im letzteren Falle sind sie jedoch sehr wesentlich stärker als im ersteren, was mit diesen Zahlen in direktem Widerstreit steht. Das Glied $\cos 16\pi v$ muß somit stark negativ sein, das heißt: v muß in der Nähe von $\frac{1}{16}$ (oder $\frac{3}{16}$) liegen. Aus den Reflexen $hk6$ findet man in ähnlicher Weise, daß $\frac{1}{16}$ nicht brauchbar ist, $\frac{1}{16}$ aber gute Übereinstimmung liefert. Es steht also fest, daß v nicht weit von $\frac{1}{16}$ entfernt sein kann. Auf Grundlage der beobachteten Intensitäten der Reflexe $hk8$ sollte man vermuten, daß er jedenfalls zwischen den Grenzen $\frac{1}{14}$ und $\frac{1}{16}$ liegt.

Für den folgenden Intensitätsvergleich ist v gleich $\frac{1}{16}$ gesetzt. Man sieht, daß die Übereinstimmung im ganzen sehr befriedigend ist. Voraus-

Intensitätsvergleich für Schaukelaufnahmen von Covellin.

Struktur: Cu in (4b) + (2d) mit $u = 0,107$; S in (4a) + (2c) mit $v = \frac{1}{16}$.I. $h - k = 3n$ (n ganze Zahl oder 0).II. $h - k \neq 3n$.

Index l	Int. beob.		Struktur- amplitude
	a) Basisrefl.	b) Übr. Fälle	
0	()	sst	+ 9.00
1	0	0	0
2	s	0	- 0.70
3	0	0	0
4	s—	0	- 0.60
5	0	0	0
6	sst	st	- 6.93
7	0	0	0
8	m+	m—	+ 3.46
9	0	0	0
10	sss	0	- 0.78
11	0	0	0
12	s	s	+ 2.17
13	0	0	0
14	m	m+	- 5.60
15	0	0	0
16	m—	s+	+ 4.03
17	0	0	0
18	s	—	+ 1.97
19	0	—	0
20	s+	—	+ 5.57

Index l	Int. beob.	Struktur- amplitude
0	s?	- 1.50
1	s	- 1.29
2	m	+ 2.45
3	m+	- 4.00
4	0?	+ 0.30
5	s	+ 1.62
6	s	+ 1.35
7	m	+ 2.60
8	st	- 4.73
9	s	+ 1.70
10	s	- 1.73
11	m	- 3.98
12	ss	- 1.08
13	s+	- 1.31
14	m+	+ 4.90
15	s	+ 1.22
16	s—	+ 0.98
17	s+	+ 4.00
18	s—	+ 1.13
19	s?	- 1.58

gesetzt, daß die benutzte Elementarzelle nicht eine Pseudozelle ist, gibt es kaum eine zweite Möglichkeit der Covellinstruktur. Und selbst wenn man diese Voraussetzung fallen läßt, was übrigens von keiner einzigen Beobachtungstatsache verlangt wird, kann die Abweichung offenbar nicht sehr bedeutend sein. Die hier angegebene Covellinstruktur muß somit als die richtige gelten. — Eigentlich sollten auch die möglichen Anordnungen der Raumgruppe C_{6v}^4 näher diskutiert werden; ich habe auch mehrmals im Laufe der Arbeit diese Anordnungen zu verwenden versucht. Ich bin aber zu dem Ergebnis gekommen, daß im Falle von C_{6v}^4 die Parameterwerte so zu wählen sind, daß die Struktur mit der angegebenen praktisch identisch wird.

Wir haben diese Struktur ohne jede Annahme über Atomabstände und Anordnungsweise hergeleitet. Um so befriedigender ist es, daß die Struktur durchaus plausible Atomabstände liefert, und daß sie ein — wenn auch spezielles — Schichtengitter darstellt, wie aus der Figur deutlich ersichtlich ist.

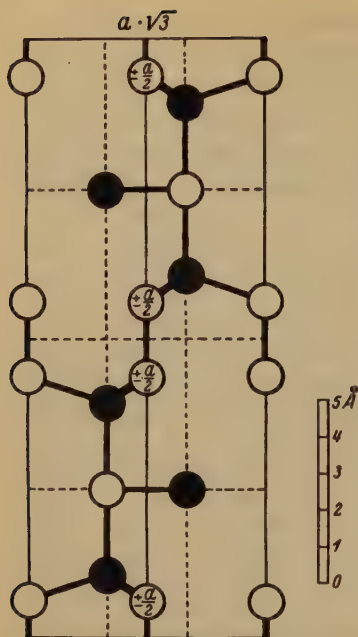


Fig. 1. Elementarzelle des Covellins auf 1120 projiziert. Schwarze Kreise *Cu*, leere Kreise *S*. Die unbezeichneten Atome liegen in der Zeichenebene; bei den übrigen sind die Abstände von der Zeichenebene angegeben.

im Abstand 2,20 Å. Die 2-zähligen *Cu* und *S* bilden ebene *Cu—S*-Schichten. Die *Cu* kommen einander niemals näher als 3,2 Å.

Die Atome zweier benachbarter *S*-Schichten stehen einander gegenüber im Abstand etwa 2,05 Å. Dies entspricht fast genau dem Abstände *S—S* in Pyrit und darf somit als eine Stütze für den Parameterwert $\frac{1}{18}$ angesehen werden. Die *Cu*, welche 4-zählige Lagen einnehmen, sind je von 4 *S*, welche die Ecken eines fast regulären Tetraeders bilden, umgeben. Abstände *Cu—S* etwa 2,32 und 2,35 Å. Drei Ecken jedes Tetraeders werden von Atomen aus den erwähnten reinen *S*-Schichten gebildet. Die vierte Ecke wird von einem der 2-zähligen *S* gebildet und gehört gleichzeitig zum Nachbartetraeder. Die *S* der letzteren Art spielen also eine wesentlich andere Rolle als die übrigen. Sie sind in Abständen von etwa 2,35 Å und 2,20 Å von 5 *Cu*, welche die Ecken einer trigonalen Bipyramide bilden, umgeben. Auch die 2-zähligen *Cu* sind wesentlich anders als die 4-zähligen angeordnet. Sie sind in erster Sphäre nur von 3 *S* umgeben, und zwar

Zusammenfassung.

Aus einer Reihe von Dreh- und Schaukelaufnahmen und einer Laueaufnahme ergab sich für den Covellin — *CuS* — die folgende Struktur: Hexagonale Elementarzelle mit den Dimensionen $a = 3,75$ Å und $c = 16,2$ Å. Als die besten Werte wurden jedoch mit Rücksicht auf frühere Messungen (Roberts u. Ksanda, Gossner u. Mussgnug, Alsén) die folgenden angesehen:

$$a = 3,80 \text{ Å}, \quad c = 16,4 \text{ Å}, \quad c/a = 4,32.$$

Diese Zelle enthält 6 *CuS*. Höchstsymmetrische Raumgruppe D_{6h}^4 (*C* 6/mmc).

Punktlagen:

Für Cu $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{u}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}-u; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u+\frac{1}{2}$ mit $u = 0,407 (\pm ,001)$
und $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$.

Für S $00\bar{v}; 00\bar{v}; 0, 0, \frac{1}{2}-v; 0, 0, v+\frac{1}{2}$ mit $v \sim \frac{1}{16}$
und $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$.

Auf Grund des vorhandenen Beobachtungsmaterials ergab sich diese Struktur als die einzig mögliche, und sie erklärt auch die beobachteten Intensitäten in vortrefflicher Weise. Eine wesentlich abweichende Struktur wäre anscheinend nur denkbar, falls sich die benutzte Elementarzelle als Pseudozelle offenbaren sollte, und selbst in diesem Falle könnte die Abweichung nur die S -Anordnung betreffen. Das vorhandene Beobachtungsmaterial ist aber trotz des bisweilen starken Asterismus als sehr gut zu bezeichnen, und da es kein Anzeichen einer größeren Zelle enthält, darf man die angegebene Struktur als die richtige ansehen.

Die Struktur, welche unter der Annahme eines Atomgitters (Streuvermögen $Cu = 2, S = 1$) rein röntgenmäßig hergeleitet wurde, findet außerdem darin eine Stütze, daß die daraus folgenden Atomabstände durchaus plausibel sind ($S-S \sim 2,05 \text{ \AA}$, $Cu-S = 2,20 \text{ \AA}$ bis $2,35 \text{ \AA}$), und auch daß die Struktur ein Schichtengitter darstellt, wie es die ausgezeichnete Spaltbarkeit des Covellins erwarten läßt.

Den Herren Prof. Dr. A. Hutchinson und J. D. Bernal spreche ich an dieser Stelle für die freundliche Aufnahme in das mineralogische Laboratorium der Universität Cambridge (England), wo die experimentelle Arbeit ausgeführt wurde, meinen ergebensten Dank aus.

Oslo, Mineralogisch-geologisches Museum im April 1932.

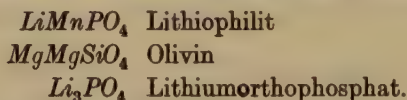
Eingegangen am 8. April 1932.

Über die Kristallstruktur des Li_3PO_4 und seine Beziehung zum Strukturtyp des Olivin.

Von

F. Zambonini† in Neapel und F. Laves in Göttingen¹⁾.

In einer früheren Arbeit²⁾ wurde im Verlaufe der künstlichen Darstellung des Lithiophilits ($LiMnPO_4$) ein Produkt erhalten, welchem die chemische Formel Li_3PO_4 zuzuschreiben war. In der eben zitierten Arbeit von F. Zambonini und E. Malossi konnte durch morphologische Untersuchungen und Bestimmung des Achsenverhältnisses nachgewiesen werden, daß Lithiophilith dem Olivintyp zuzurechnen sei. In ähnlicher Weise schien Morphologie und Achsenverhältnis des Li_3PO_4 auf dessen nahe strukturelle Verwandtschaft mit den Olivinen zu deuten, obwohl man eine Analogie der chemischen Formel vermissen mußte:



Man erkennt aus obiger Zusammenstellung, daß das Li_3PO_4 ein Kation pro Formeleinheit mehr hat als der Olivin. Prof. V. M. Goldschmidt wies darauf hin, daß trotzdem eine nahe strukturelle Verwandtschaft von Lithiumorthophosphat und Olivin vorliegen könnte, wenn nämlich das überzählige Lithiumkation in einer noch unbesetzten Lücke der Sauerstoffpackung der Olivinstruktur seinen Platz haben würde. Bekanntlich kann nach Bragg und Brown³⁾ die Olivinstruktur aufgefaßt werden als eine leicht deformierte hexagonale dichteste Kugelpackung von Sauerstoffionen, in deren tetraedrischen Lücken die kleinen Kationen (Be, Si, P) mit Viererkoordination gegen Sauerstoff und in deren okta-

1) Die Untersuchung wurde bei einem Besuche von Prof. Zambonini in Göttingen gemeinsam geplant. Leider macht das frühzeitige Hinscheiden Prof. Zamboninis eine Mitteilung des Ergebnisses durch F. L. notwendig.

2) F. Zambonini e E. Malossi, Riproduzione artificiale della litiofilite. Z. Krist. 80, 442. 1931.

3) W. L. Bragg und G. B. Brown, Die Struktur des Olivins, Z. Krist. 63, 538. 1926.

edrischen Lücken die größeren Kationen (Mg , Fe , Mn , Li) mit Sechserkoordination gegen Sauerstoff eingelagert sind. Wie leicht zu überlegen (z. B. an Hand der $NiAs$ -Struktur) gibt es in einer hexagonalen dichtesten Kugelpackung ebensoviele oktaedrische Lücken wie es Kugeln gibt. Es ist daher ohne stärkere Deformation der Sauerstoffpackung möglich, in den oktaedrischen Lücken des Lithiumorthophosphates alle drei Li^+ derart unterzubringen, daß in jeder Lücke höchstens ein Li^+ sitzt.

Um diese morphologischen Analogien und die aus ihnen gefolgerten strukturellen Beziehungen des Li_3PO_4 mit der Olivinstruktur näher zu prüfen, wurden einige Drehaufnahmen um die drei rhombischen Achsen des Lithiumorthophosphates an den Produkten, deren Herstellung in der oben zitierten Arbeit von Zambonini und Malossi beschrieben worden ist, angefertigt. Aus den Schichtlinienvermessungen wurden folgende Gitterkonstanten errechnet:

$$\begin{aligned}a &= 4,86 \text{ \AA} \\b &= 10,26 \text{ \AA} \\c &= 6,07 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Über die Genauigkeit der Bestimmung läßt sich sagen, daß der Fehler wohl unter 1% liegen dürfte. Aus diesen Gitterkonstanten ergibt sich folgendes Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 0,474 : 1 : 0,592,$$

während die goniometrischen Messungen von Zambonini und Malossi

$$a : b : c = 0,4709 : 1 : 0,5852$$

ergaben.

Nachstehende Tabelle soll einen Überblick geben über die Gitterkonstanten verschiedener Olivinstrukturen. Die Daten des Olivin und Chrysoberyll stammen von Bragg und Brown, des Monticellit von Brown und West (s. Ewald-Hermann, Strukturbericht).

	a	b	c
Chrysoberyll, Al_2BeO_4	4,42 Å	9,39 Å	5,47 Å
Olivin, $(Mg, Fe)_2SiO_4$	4,76	10,21	5,99
$Mg : Fe = 9 : 1$			
Li_3PO_4	4,86	10,26	6,07
Monticellit, $MgCaSiO_4$	4,81	11,08	6,37

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung deutlich, daß durch die Ausfüllung von dreiviertel der Gesamtanzahl der oktaedrischen

Lücken der Sauerstoffpackung im Lithiumorthophosphat gegenüber der Ausfüllung von zweiviertel der Gesamtanzahl in den Olivinen keine merkliche Deformation der Sauerstoffpackung eintritt. Es mag noch erwähnt werden, daß bei einer derartigen Deutung das Li_3PO_4 in der gleichen Raumgruppe, V_h^{16} , kristallisieren kann, in welcher der Olivin kristallisiert. Eine derartige Isomorphiebeziehung ist zuerst von V. M. Goldschmidt näher untersucht worden anläßlich einer Untersuchung der Isomorphie von CaF_2 und YF_3 , welche von ihm als »Isomorphie mit Füllung vakanter Gitterorte« bezeichnet wurde¹⁾. Es wäre nunmehr von Interesse, zu untersuchen, ob nicht eine »Olivin«-Struktur hergestellt werden könnte, in welcher sämtliche oktaedrischen Lücken mit Kationen besetzt sind oder in welcher sogar noch ein Teil der im Olivin noch freien tetraedrischen Lücken ausgefüllt wäre. Derartige Kristallstrukturen werden vielleicht vom Li_4SiO_4 (bzw. Li_4GeO_4) und von der bisher noch nicht dargestellten Verbindung $Li_4Be_2O_4$ verwirklicht. Wie Prof. Goldschmidt mitteilt, werden diese und ähnliche Stoffe von ihm bereits unter diesem Gesichtspunkte bearbeitet. Ein Extremfall, in welchem die Hälfte der vorhandenen tetraedrischen, hingegen keine der oktaedrischen Lücken ausgefüllt ist, liegt im BeO vor, auf dessen Beziehungen zum Olivin bereits von W. L. Bragg und G. B. Brown²⁾ hingewiesen wurde.

Göttingen, Mineralogisches Institut der Universität.

Eingegangen den 8. April 1932.

1) V. M. Goldschmidt, Geoch. Verteilungsgesetze VII, Skrifter Norsk. Vid. Ak. Oslo 1926, S. 89.

2) W. L. Bragg und G. B. Brown, Die Kristallstruktur von Chrysoberyll ($BeAl_2O_4$). Z. Krist. 63, 422. 1926.

Über das Gleiten und Verfestigen von Zinkeinkristallen.

Von

M. Straumanis, Riga.

(Mit 6 Textfiguren.)

Setzt man Kristalle einiger Mineralien einem einseitigen Druck aus, so verschieben sie sich ohne zu zerfallen, einem Kartenspiel ähnlich, indem einzelne Schichten auf besonderen bevorzugten Translationsflächen übereinander gleiten. Diese Erscheinung beobachtete erstmalig E. Reusch¹⁾; sie wurde dann später von Mügge, Johnsen, Rinne u. a.²⁾ eingehend untersucht. Auf dieselbe Grunderscheinung führten nachher G. Tammann³⁾ und auch Ewig und Rosenhain⁴⁾ das Auftreten paralleler Linienscharen auf polierten und nachträglich deformierten Metallschliffen zurück: es sind das die Schnittlinien der Gleitflächen mit der Schlißfläche. Weiter konnten Mark, Polanyi und Schmid⁵⁾ an gedehnten Einkristallstäben aus Zink nachweisen, daß die auf der Oberfläche solcher Stäbe sichtbaren elliptischen Zeichnungen ebenfalls als Schnittlinien der Basisflächen mit der Staboberfläche anzusprechen sind. Sie haben dann aus diesem Verhalten des Kristalls ihr bekanntes, den Dehnungsvorgang eines Zinkkristalls veranschaulichendes Modell abgeleitet⁵⁾. Es fragt sich jetzt, wie nahe kommt das entworfene Modell der Wirklichkeit? Sind auch hier, wie im Modell gleitende Kristallschichten gleichmäßiger Dicke vorhanden? Wie dick sind die gleitenden Schichten? Ordnen sie sich auch stufenweise übereinander an? Diese Fragen ließen sich bis jetzt nicht beantworten, weil die für die Dehnungs- und Deformationsversuche verwandten einkristallinen Stäbe unebene Oberflächen besaßen, auf denen die ganze Feinheit des Gleitungsvorganges nicht zum Vorschein kam.

1) E. Reusch, Ann. Physik **132**, 441. 1867.

2) O. Mügge, N. Jb. **1**, 71. 1898; Johnsen, Fortschr. Min. **3**, 93. 1913; Jb. Rad. **11**, 226. 1914; F. Rinne, Z. Krist. **61**, 389. 1924.

3) G. Tammann, Lehrb. d. Metallogr. **3**. Aufl., S. 68.

4) Ewig und Rosenhain, Phil. Trans. (A) **139**, 353. 1900.

5) H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, Z. Physik **12**, 58. 1922.

Die für die Deformationsversuche vom Verfasser gebrauchten Zinkkristalle waren in einer Wasserstoffatmosphäre (unter einem Druck von einigen Millimeter) im Zinkdampf gewachsen¹⁾, besaßen eine prismatische Form und hielten sich meist mit der Basisfläche fest am Glase des Sublimationsgefäßes. Die Begrenzungsflächen der Kriställchen hatten sich sehr gut entwickelt, waren spiegelblank und ohne Wachstumsfehler, auch bei starken Vergrößerungen betrachtet. Wegen der verhältnismäßig kleinen Größe der Kristalle (etwa 1 mm hoch und einige Zehntelmillimeter im Durchmesser), wurden die Deformationsversuche unter einem Präparationsmikroskop durchgeführt.

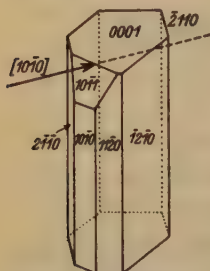


Fig. 1. Undeformierter Zn-Kristall.

Berührt man solche Kriställchen mit einer Nadel, so deformieren sie sich äußerst leicht, indem eine Gleitung nach der Basisfläche in Richtung der digonalen Achse I-Stellung, dem Modell von Mark, Polanyi und Schmid entsprechend einsetzt (Fig. 1, 2 und 3).

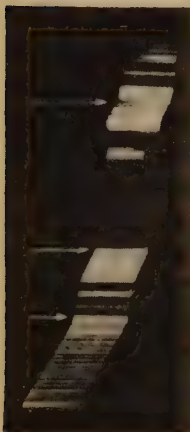


Fig. 2.

Fig. 2. In der Pfeilrichtung deformierter Kristall. Fläche $11\bar{2}0$ (s. Fig. 1). Gleitende Kristallschichten. 120fach.

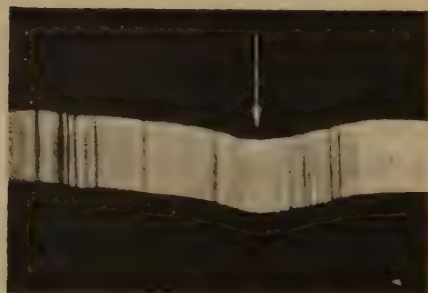


Fig. 3.

Fig. 3. Durchbogener Zn-Kristall, der rein plastischen Biegung nach Mücke entsprechend. 250fach.

Die übereinander gegliederten Kristallschichten sind dabei ganz deutlich zu sehen und haben eine ziemlich gleichmäßige Dicke (Fig. 4),

1) Über das Wachstum solcher Kristalle erfolgt ein Bericht an anderer Stelle.

die um $0,8\ \mu$ oder um ein Vielfaches dieses Wertes schwankt¹⁾ (an Mineralkristallen wurden von Johnsen Schichtdicken in den Grenzen von $0,45$ — $0,7\ \mu$ festgestellt).

Die Verformung des Kriställchens durch Translation auf der Basisfläche vollzieht sich folgendermaßen: Wird das freiliegende Ende eines prismatischen Zinkkristalls mit einer Nadel einseitig beansprucht, wobei die wirkende Kraft in der Basisfläche liegt, so gelangt der obere Teil des Kriställchens in der Richtung $[10\bar{1}0]$ ins Gleiten und verfestigt sich. Es reißt dann vom unversehrten Kristall nach unten zu eine etwa $0,8\ \mu$ dicke Schicht ab, kommt ins Gleiten und verfestigt sich ebenfalls nach einer ganz bestimmten Strecke; dann gleitet die nächste Schicht usw. Dieser Vorgang dauert so lange, bis die Glasunterlage erreicht ist. Wird die Belastung gesteigert, so

1) Schichtdicken von derselben Größenordnung treten auch beim Wachstum von Zn-Kristallen im Dampf auf: M. Straumanis, Z. physik. Ch. (B) **13**, 329. 1931. Auch bei der Auflösung von Einkristallen in Säuren wird die schichtartige Struktur des Zn-Kristalles sichtbar: M. Straumanis, Z. Krist. **75**, 438. 1930.

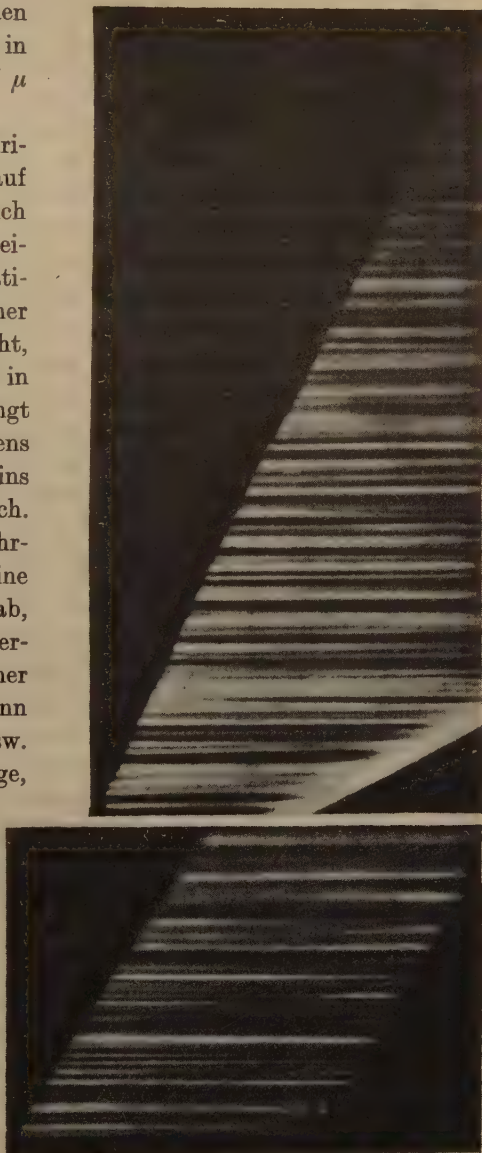


Fig. 4. Auf der Basisfläche gegleitene Zn-Kristalle Seitenansicht. 1600fach.

reißt der Kristall, ohne daß eine weitere Gleitung eintritt, von der Unterlage ab. Bei genauerer Betrachtung der deformierten Kriställchen bemerkt man, daß die Gleitung nicht nur in etwa $0,8 \mu$ dicken Schichten, sondern auch innerhalb dieser Schichten erfolgt. Im letzten Fall konnten



Fig. 5.

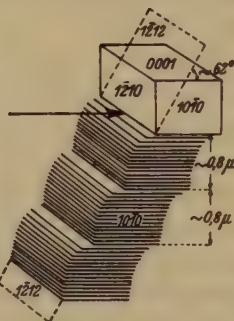


Fig. 6.

Fig. 5. Verformung eines Zn-Kristalls durch Gleitung einzelner Kristallschichten. Schematisch.

Fig. 6. Gleitung innerhalb der in Fig. 5 gezeigten Kristallschichten. Hier stellen die Schichten einzelne aufeinanderfolgende Basisflächen dar. Schematisch.

die einzelnen gleitenden Schichten unter dem Mikroskop nicht mehr aufgelöst werden. Auf Grund der Beobachtungen läßt sich der Gleitvorgang folgendermaßen schematisch darstellen (Fig. 5 und 6). Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei der Deformation des Kristalls eine leichte Drehung um die hexagonale Achse erfolgt, doch konnte dieser Vorgang nicht näher verfolgt werden.

Die beschriebenen Deformationsversuche enthalten drei noch nicht gelöste Probleme. Es sind das das Problem der Gleitung, der Gleit- und Spaltflächen überhaupt¹⁾, das der periodischen Struktur der Kristalle, als deren Folge höchstwahrscheinlich die gleichmäßig dicken gleitenden Schichten auftreten, und das der Verfestigung.

Um das Zustandekommen der gleitenden, annähernd gleich dicken Kristallschichten und auch das der Gleitebenen zu deuten, ist es am einfachsten anzunehmen, daß in den Kristallen ideal gebaute Bereiche oder Schichten mit nicht ideal gebauten abwechseln (A. Smekal), mithin die Kristalle eine das Gitter überlagernde periodische Struktur (Mosaik-) besitzen. Als Folge würde dann eine ebenfalls periodische, schichtenweise Änderung der Festigkeit im Kristall auftreten. Wird jetzt solch ein Kristall beansprucht, so setzt der Gleitvorgang in den weniger festen Stellen

1) Hierzu auch: H. Tertsch, Z. Krist. 81, 275. 1932.

ein, und da diese den Kristall periodisch durchsetzen, erfolgt auch die Aufteilung des Kristalls in einzelne gleitende Schichten. Würde der Kristall vollständig regelmäßig gebaut sein, so müßte er sich auch ganz gleichmäßig (nicht sprungweise) deformieren, und es müßten als Begrenzungsflächen des deformierten Kristalls neue kristallographische Flächen auftreten.

Was die Ursachen des periodischen Baues der Kristalle betrifft, so gehen die Meinungen auseinander: Während Smekal¹⁾ das Zustandekommen des Gleitvorgangs und der Gleitflächen auf die Hohlräume, Inhomogenitäten, Lockerstellen der Realkristalle zurückzuführen und auch experimentell zu begründen sucht, nimmt Zwicky²⁾ eine durch theoretische Überlegungen wahrscheinlich gemachte periodische Dichtevariation im Kristall an. Aber auch das Vorhandensein geringer, besonders nicht Mischkristalle bildender Beimengungen, kann von Einfluß auf die periodischen Festigkeitseigenschaften (nach A. Smekal durch Bildung von Lockerstellen) des Kristalls sein: konnte doch der Verfasser in Zn-Einkristallen, dargestellt aus Zink »Kahlbaum« einen schichtartigen Aufbau, hervorgerufen durch die periodische Einlagerung von Cd-Schichten parallel der Basisfläche nachweisen³⁾.

Von viel größerer Bedeutung sind aber die Erscheinungen der Verfestigung. Aus den Deformationsversuchen folgt, daß der Vorgang sich mit großer Regelmäßigkeit abspielt: nachdem eine bestimmte Anzahl von Gitterpunkten übereinander geglitten ist, beginnt die Verfestigung. Denn wäre das nicht so, so dürften die Begrenzungskanten des deformierten Kristalls nicht auf geraden Linien liegen (Fig. 4). Es wurden dann die Winkel gemessen, die eine Prismenfläche II. Stellung (nach der Deformation wird sie, makroskopisch betrachtet, zur Pyramidenfläche), normal zu der die Kraft wirkte, nunmehr mit der Basisfläche einschließt⁴⁾. Die gemessenen Winkel schwankten zwischen 59° und 64° , was der Fläche 11 $\bar{2}2$ ungefähr entspricht (11 $\bar{2}2$ schließt mit 0001 einen Winkel von $61^\circ 44'$ ein). Damit diese Fläche aus der entsprechenden Prismenfläche (11 $\bar{2}0$) entstehen kann, muß jede Basisfläche in der Richtung $[10\bar{1}0]$ nur um einen Gitterabstand ($2,67 \text{ \AA}$) gleiten; diese geringe Gleitung muß schon mit einer Verfestigung verbunden sein (wenn ein jedes 0001 des Kristalls

1) A. Smekal, Z. techn. Physik 7, 535. 1926; Z. angew. Ch. 42, 489. 1929. Physikal. Z. 26, 707. 1925; 11, 65. 1930; 32, 581. 1931.

2) F. Zwicky, Zur Mosaikstruktur der Kristalle. Helv. phys. Acta 3, 269. 1930; 4, 49. 1930; Pr. Nat. Acad. Washington 15, 846. 1929; 16, 241. 1930.

3) M. Straumanis, Z. anorg. Ch. 180, 1. 1929.

4) Die Messungen erfolgten unter einem Mikroskop, als Reflexionsgoniometer ausgestattet: M. Straumanis, Z. techn. Physik 12, 576. 1931. Mikroskop von C. Reichert, Wien, drehbarer Objektisch von R. Fuess, Berlin-Steglitz.

am Gleitvorgang teilnimmt). Wie die Aufnahmen aber zeigen, erfolgt die Gleitung nicht auf jeder Basisfläche, sondern es geraten ganze Kristallschichten (ideal gebaute) in Bewegung. Der Weg, den jetzt zwei Kristallschichten übereinander zurücklegen müssen, damit die Begrenzungsfläche dieselbe Neigung zu 0004 erreichen kann, ist natürlich viel länger. Nimmt man die Dicke solcher Schichten $0,8 \mu$ an, so legen sie einen Weg von 1600 Atomabständen in der Richtung von $[10\bar{1}0]$ zurück. Dieser zurückgelegte Weg ist aber als ein Höchstmaß anzusehen, denn, wie in Fig. 6 schematisch dargestellt, erfolgt geringere Gleitung auch innerhalb der translätierenden Kristallschichten. Die Verfestigung wird somit schon nach einer viel geringeren Zahl als 1600 zurückgelegte Netzaabstände einsetzen.

Der Mechanismus der Verfestigung selbst besteht nach Polanyi¹⁾ in einer Blockierung der Gleitflächen, hervorgerufen durch die Biegleitung. In vorliegendem Fall hat man es aber mit einer reinen Translation zu tun, und es müßten die von Polanyi angeführten Gründe der Verfestigung wegfallen. Nur in dem Fall, wenn die zurückgelegten Gleitwege lang sind, könnte man vielleicht von einer Verfestigung durch Blockierung der Gleitflächen sprechen. Es sei aber darauf hingewiesen, daß G. Tammann das Wesen der Kaltbearbeitung und somit der Verfestigung in einer Änderung in den Atomen selbst sieht, woraus er besonders die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit²⁾ und der chemischen Eigenschaften der Metalle durch die Kaltbearbeitung zu erklären versucht.

Zusammenfassung.

Ein Fall der reinen Translation bei Zn-Kristallen wird beschrieben. Die Translationsrichtung fällt mit der von Mark, Polanyi und Schmid festgestellten, nämlich $[10\bar{1}0]$, zusammen.

Bei der Beanspruchung deformieren sich die Kristalle, indem einzelne etwa $0,8 \mu$ dicke Kristallschichten nacheinander (zeitlich) und übereinander ins Gleiten geraten.

Ein geringeres Gleiten erfolgt auch innerhalb dieser Schichten.

Eine jede einzelne Kristallschicht beginnt sich zu verfestigen, sobald sie eine bestimmte Strecke gegliitten ist. Diese Strecke beträgt höchstens 1600 Netzaabstände in Richtung von $[10\bar{1}0]$, wobei das $(11\bar{2}0)$ des undeformierten Kristalls sich der Neigung des $(11\bar{2}2)$ zu nähern strebt. Bei noch stärkerer Beanspruchung reißt der Kristall von der Glasunterlage, ohne daß ein weiteres Gleiten der Schichten eintritt.

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Lettländischen Universität.
Eingegangen den 8. April 1932.

1) M. Polanyi, Naturw. 16, 285. 1928; Z. Krist. 61, 49. 1926.

2) G. Tammann und M. Straumanis, Z. anorg. Ch. 169, 380. 1928. G. Tammann, Z. Elektrochem. 35, 28. 1929.

The Crystal Structure of Ferric Chloride $FeCl_3$.

By

Nora Wooster, M. A. Dept. of Mineralogy and Petrology, Cambridge.

With one figure.

Crystals of ferric chloride in the form of small thin hexagonal plates are easily prepared by heating clean iron wire in a fast stream of chlorine. The crystals deliquesce instantaneously on coming into contact with the air.

Several attempts were made to enclose crystals prepared in this way in thin-walled capillary glass tubes. A dessicator designed so that the operator could handle the contents through rubber gloves let into the sides proved impossible to dry sufficiently, even by phosphorus pentoxide acting over several days. More successful was an attempt to transfer the crystals at low temperatures. A room maintained at $-10^{\circ}C$ was kindly placed at my disposal by Dr. Callow in the Low Temperature Research Station. A tube, containing some excellent crystals, and the capillaries were put in the cold room for an hour, and then an attempt was made to seal up some of the crystals separately. The deliquescence slowed down so much that it would have been possible to do this but for the acute discomfort of working at such low temperatures. Freezing the apparatus only, and working at room temperature was only half successful, the crystal becoming hydrated in the process of transference.

A really satisfactory method was ultimately devised. Into each end of a test tube a short length of glass tube was sealed, and one piece was drawn down to a capillary. A stream of dry carbon dioxide was passed through this capillary and the apparatus warmed. When it was dry, and while the gas was still passing some lumps of commercial ferric chloride were dropped into the tube, and then the tube through which they had been introduced was sealed off at the far end. The apparatus was connected through the capillary to a "Hyvac" pump, and evacuated. It was sealed off at the capillary while still evacuated. The tube was placed in an inclined position in an air oven, and kept at a temperature of $196^{\circ}C$ for about five hours. At the end of this period some fine crystals had

sublimed. Some were very thin, more or less hexagonal plates, growing perpendicular to the glass walls; these tended to form at the top of the tube. Others were small thick plates, apparently rhombohedra with well developed (111) faces. Only a few of these grew out from the walls. The others which were curved through growing parallel to the walls were considered unsuitable for X-ray investigation. Keeping the tube upright, to prevent the dross which remained at the bottom of the tube from coming into contact with the crystals, a scratch was made on the lower narrow tube as near to the seal as possible. A piece of rubber tubing connected to the supply of carbon dioxide, was then slipped over this tube until it gripped the wide tubing firmly. The tube was then broken off at the scratch. Thus the apparatus was filled with dry carbon dioxide. The broken glass and the dross were then worked down the rubber until a sufficient length was free to be clipped. The rest of the tube was then cut off. A piece of lithium borosilicate glass tube was carefully dried and drawn down to a capillary at one end. While dry carbon dioxide was passed through this, the wide end was fitted into the piece of rubber tubing beyond the clip. The end of the capillary was then sealed off. The clip was removed and a piece of stout wire pushed through the rubber was used to dislodge any particular crystal that was required. Being perfectly dry it dropped straight into the capillary without sticking anywhere. When the crystals were too small to fit the capillary they moved about inside. To prevent this it was found necessary to draw the capillary down to a taper. With care it was found possible to draw the tubes down after the crystal had been sealed up.

In this way several perfect crystals were obtained, permanently protected from deliquescence and mounted in a convenient way for X-ray and optical work.

Double refraction.

A fine plate shaped like a triangle with the corners cut off was so thin that by transmitted light it was a brilliant ruby red. It measured about 0.4 cm across, and from 0.0054 to 0.0019 cm in thickness. The plate was fairly uniform in thickness but it was impossible to determine this more accurately owing to irregularities at the edge of the plate. Examined in convergent polarised light it showed a negative uniaxial figure with five rings. The semi-angles subtended by these in air were $19^{\circ}30'$, $28^{\circ}0'$, $35^{\circ}30'$, $42^{\circ}0'$ and $48^{\circ}30'$ respectively. The approximate formula $\mu_e - \mu_o = \frac{\lambda \cdot n}{d^2 \cdot 0.2}$ was used, where μ_e and μ_o are the extraordinary and ordinary refractive indices, λ the wave-length of light, d the thickness

of the plate, n the number of the ring, and $\sigma = \sin$ semi-angle: mean refractive index. Taking the thickness as the mean of the above figures, viz. 0.0038 cm, the double refraction is 0.34, assuming the mean refractive index to be 1.6. In spite of its probable inaccuracy this measurement shows that the double refraction is very high — a result in accordance with the proposed structure which is a layer-lattice.

X-ray investigation.

A Laue photograph taken normal to a flat plate showed no symmetry except a triad axis. It is reproduced in fig. 1. There are pseudo planes

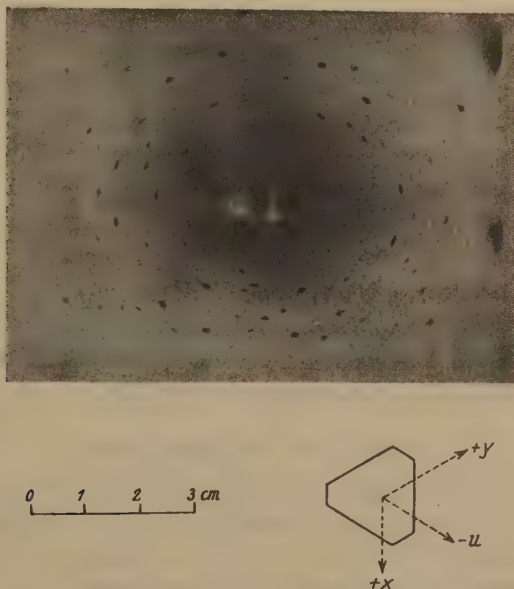


Fig. 1. Laue photograph of $FeCl_3$. X-rays perpendicular to the basal plane. Distance of crystal from plate 3 cm. The outline of the crystal and the orientation of the axes are shown in the right-hand corner.

of symmetry but the evidence against their being true planes is indubitable.

Weissenberg photographs were taken with a small equably developed crystal about 0.3 mm across and a small flat plate 1.5 mm across, rotating first parallel and then perpendicular to one of the hexagonal edges. A Weissenberg goniometer by Seemann, and a Philips sealed copper "Crossfoc" tube were used.

Cell size.

The cell size was obtained from orders of the basal plane and the $\{30\bar{3}l\}$ planes. The results are tabulated in table I. Hence $c = 17.26 \pm .02$, $a = 5.92 \pm .02$ Å.U. if the hexagonal cell is considered, or $a = 6.69$ Å.U. and $\alpha = 52^\circ 30'$ for the rhombohedral cell.

Table I.

Index	d observed	d calculated
000 3	5.753	5.753
000 6	2.863	2.877
000 9	1.918	1.918
000 12	1.439	1.439
000 15	1.151	1.151
000 18	0.959	0.959
$30\bar{3}$ 0	1.710	1.709
$30\bar{3}$ 3	1.637	1.638
$30\bar{3}$ 6	1.469	1.469
$30\bar{3}$ 12	1.099	1.100
$30\bar{3}$ 15	0.956	0.954

Number of molecules per cell.

Assuming the density obtained by W. Biltz and E. Birk¹⁾ to be 2.898, there are six molecules in the hexagonal cell. The density appears to be too low, the calculated density being 3.04.

Lattice class and space-group.

The indices of the planes which reflect are all such that $(2H + K + L)$ is divisible by three, hence the underlying lattice is rhombohedral. The symmetry shown by the Laue photograph is compatible with C_3 or C_{3i} . The crystals have not been tested for pyroelectricity. The space-group is therefore either C_{3i}^2 or C_3^4 , ($R\bar{3}$ or $R3$). In the absence of any evidence for the lack of a centre of symmetry the former is assumed to be the space-group.

Arrangement of atoms.

In the hexagonal cell there are six iron and eighteen chlorine ions to place. Since the volume of the cell is 524 cubic Å.U. and the volume of eighteen close-packed chlorine ions of radius 1.81 Å.U. is 603 cubic Å.U., it follows that the chlorines must be close-packed. Since there are six layers, and the packing is rhombohedral the close packing must be

1) Z. anorg. Ch. **134**, 132. 1924.

hexagonal. The ratio of the radii of iron and chlorine ions (.67:1.84) is .37, which, considering the degree of close-packing of the chlorines, suggests octahedral coordination. The irons may therefore be expected to occupy octahedral positions, arranged in pairs in three layers up the cell. This layer lattice is of the type found for bismuth triiodide by H. Braekken¹).

It is shown in table II that the relative intensities of the orders of the basal plane and $\{30\bar{3}l\}$ are markedly similar, which suggests that the ions are arranged in vertical columns²). Thus there are vertical planes of symmetry, which cannot be dispelled by vertical parameters either of the irons or chlorines, but there are no planes of symmetry to be seen in the Laue photograph. The fact that the vapour of ferric chloride is composed of Fe_2Cl_6 molecules also suggests that a small parameter should be given to the irons tending to associate them in pairs. The proposed structure however, which is admittedly approximate, neglects this distortion, though the author hopes to find time subsequently to evaluate it. The suggested coordinates of the ions are:

Iron:	$\pm \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0; \pm \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}; \pm 0, 0, \frac{1}{3}$
Chlorine	$\pm \frac{1}{3}, 0, z; \pm \frac{1}{3}, 0, \frac{1}{3}+z; \pm \frac{1}{3}, 0, \frac{2}{3}+z;$ $\pm 0, \frac{1}{3}, z; \pm 0, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}+z; \pm 0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}+z;$ $\pm \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, z; \pm \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}+z; \pm \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}+z.$

The structure factor is

$$\left[2F_{Fe} \left\{ \cos 2\pi \left(\frac{h-k}{3} \right) + \cos 2\pi \left(\frac{h-k+l}{3} \right) + \cos 2\pi \left(\frac{l}{3} \right) \right\} \right. \\ \left. + 2F_{Cl} \left(2 \cos 2\pi \frac{l}{3} + 1 \right) \left\{ \cos 2\pi \left(\frac{h}{3} + zl \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \cos 2\pi \left(\frac{k}{3} + zl \right) + \cos 2\pi \left(\frac{h+k}{3} - zl \right) \right\} \right]^2.$$

Determination of the parameter z .

The parameter z has been obtained from the relative intensity of reflection of the orders of $\{000l\}$, $\{11\bar{2}l\}$, $\{30\bar{3}l\}$. The values are given in table II. The calculated structure factors have been corrected for polarisation. The most satisfactory value for the parameter is thus between $27^\circ 30'$ and $28^\circ 0'$. The agreement of the calculated and observed intensities for other reflections observed in the Weissenberg photographs is shown in table III. The z -parameter used is $27^\circ 45'$. The intensities were judged by eye, comparing them with the intensities of planes in their

1) Z. Krist. **74**, 67. 1930.

2) W. L. Bragg, C. Gottfried and J. West, Z. Krist. **77**, 262. 1931.

own zone, and with the basal planes which were present on all the Weissenberg photographs. A certain amount of uncertainty is introduced by the glass tube, but by comparing photographs taken with different crystals

Table II.

Index	Observed intensity	Structure factors for z			
		$= 26^\circ 30'$	$= 27^\circ 0'$	$= 27^\circ 30'$	$= 28^\circ 0'$
000 3	vvs	263	244	225	205.5
000 6	vs	30.0	32.5	35.0	36.7
000 9	w	0	.3	1.4	3.2
000 12	vs	50.7	54.8	60.4	64.4
000 15	ms	33.9	29.5	25.4	20.4
000 18	vw	0.0	0.4	1.9	2.3
112 3	ms	22.7	21.7	20.7	20.0
112 6	s	36.1	41.7	47.7	53.9
112 9	vs	102.6	102.6	102.0	100.5
112 12	m	12.5	10.1	6.9	3.1
112 15	mw	3.1	3.9	4.3	4.6
112 18	a	0.0	0.1	0.8	2.2
112 3	vs	197	222.5	228.0	232.0
112 6	s	130.6	124.0	115.6	112
112 9	a	0.0	0.0	0.1	0.8
112 12	a	5.0	4.2	3.3	2.3
112 15	ms	7.7	11.1	15.0	19.2
112 18	ms	33.8	33.6	33.3	30.5
303 3	m	23.1	20.8	20.3	17.8
303 6	vw	5.4	5.8	6.2	6.6
303 9	a	0.0	0.1	0.4	1.0
303 12	s	28.7	31.8	34.6	37.0
303 15	ms	26.2	22.8	19.2	15.5

Table III.

Index	Observed intensity	Structure factor	Index	Observed intensity	Structure factor
112 0	a	0	336 0	m	40.0
224 0	a	0	401 1	m	28.4
224 3	w	4.7	401 2	m	23.6
224 6	ms	16.9	401 4	w	14.2
224 9	s	15.8	202 1	w	8.2
224 12	w	3.5	202 2	w	7.8
224 15	a	1.1	202 4	w	6.3
224 3	s	55.2	202 5	w	4.5
224 6	s	38.2	404 1	vw	1.6
224 9	a	0.3	404 2	vw	1.5
224 12	a	2.1	303 0	vvs	114.0
224 15	m	13.4			

this has probably been rendered of little importance. The observed intensities agree satisfactorily with the calculated values.

Distance apart of the ions.

Assuming the z -parameter of the chlorines to be $27^\circ 45'$, the distance of the centre of the iron to the centre of the chlorine ion is 2.38 Å.U.; the distances between two chlorines in an octahedron are 3.31 and 3.42 Å.U. and between two chlorines in adjacent layers 3.67 Å.U. The distances to be expected on the basis of Goldschmidt's ionic radii are 2.48 and 3.60 Å.U. respectively. Consequently the assumption of the ionic state of the crystal is justified.

Summary.

The crystal structure of ferric chloride, $FeCl_3$, has been investigated by means of Laue and Weissenberg photographs. It is shown to be built up on a rhombohedral lattice, the unit rhombohedral cell being $a = 6.69$ Å.U., $\alpha = 52^\circ 30'$, or the hexagonal cell $a = 5.92$ Å.U., $c = 17.26$ Å.U. There are two molecules to the rhombohedral, or six to the hexagonal cell. The space-group is either C_3^4 or C_{3i}^2 , $R\bar{3}$ or $R\bar{3}$, probably the latter. The structure is a layer lattice, and is isomorphous with that of bismuth triiodide. The chlorine parameter z is $27^\circ 45'$ or .077.

Acknowledgments.

It is with great pleasure that I record my indebtedness to my brother, Mr. A. J. P. Martin, who cooperated with me in devising the technique for preparing and mounting the crystals. It is no exaggeration to say that without his skilful help the material would never have been available in such perfect crystals, nor so ideally mounted. I also wish to thank my husband for measuring the double refraction and Mr. J. D. Bernal for his helpful interest.

Received April 15th, 1932.

The Absorption Spectrum of anhydrous Ferric Chloride.

By F. I. G. Rawlins and C. P. Snow.

We have examined the absorption spectrum of one of Mrs. Wooster's crystals of $FeCl_3$ with a micro-spectrograph in the visible region. In addition to the general absorption starting around 5000 Å. U., there is a sharp absorption band of width 50—100 Å. U., at $\lambda = 6200$ Å. U. This is the first case, so far as we know, of a discontinuous absorption definitely due to an ionic transition in any elements other than the rare earths. One must assume the transition to be $^4X - ^2Y$ in the Fe^{+++} -ion.

Cambridge, April 19, 1932.

Contribution à l'étude du diamant.

Par

G. Friedel, Strasbourg.

Dans ces dernières années, plusieurs publications touchant les conditions de gisement ou la genèse du diamant m'ont montré que les résultats que nous avons obtenus et publiés en 1924, G. Ribaud et moi¹⁾, sur un point remarquable dans l'histoire de cette espèce cristalline, ont échappé à la plupart des cristallographes et minéralogistes. Cela tient sans doute en partie à la manière peu exacte dont certains comptes-rendus bibliographiques ont énoncé ces résultats²⁾. Il me semble qu'il y aura intérêt à les rappeler sommairement, et à préciser les conséquences qui en résultent tant pour la connaissance cristallographique que pour la genèse du diamant.

Etude de la biréfringence du diamant.

Tous les cristaux entiers de diamant sont biréfringents (ont été examinés deux cents cristaux environ, de provenances diverses, et de nombreuses lamelles (111) provenant du clivage industriel). Les cristaux contiennent parfois des parties monoréfringentes, et quelques petites lamelles de clivage sont partiellement ou même en totalité optiquement isotropes. Mais tous les cristaux entiers sont biréfringents dans la plus grande partie de leur masse, contrairement à ce qu'ont cru Jannetaz ou Brauns. Pour le constater, il suffit d'employer un très fort éclairage et, si cela est nécessaire, notamment pour les cristaux globuleux ou à surface rugueuse, d'examiner le diamant dans un liquide de fort indice de réfraction (iodure de méthylène par exemple), pour faciliter le passage des rayons.

Cette biréfringence, toujours faible (maximum observé 0,00035) est très variable d'un point à l'autre en grandeur et direction; mais ces variations sont toujours continues. Afin d'en dégager les lois, il est nécessaire de n'observer que des lames assez minces pour que, prati-

1) G. Friedel, Sur la biréfringence du diamant. Bl. Soc. France Min. 47, 60—94. 1924. — G. Friedel et G. Ribaud, Sur une transformation du diamant à haute température, Ibid. p. 94—117.

2) Par exemple: W. Eitel (Wiss. Forschungsber. XIII, Min. u. Petr. p. 40 [1925]).

quement, les sections principales ne changent pas d'orientation dans toute l'épaisseur (lames de clivage de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur; ou cristaux exceptionnels très aplatis suivant (111), généralement par l'effet de la macle des spinelles). Dans ces conditions, en faisant abstraction des régions où l'orientation des sections principales est trop variable dans l'épaisseur et où par suite il n'y a pas d'extinction, chaque point de la lame présente deux sections principales déterminant une extinction suffisamment parfaite. Dans une position de la lame, entre nicols croisés, tous les points dont les sections principales sont parallèles à celles des nicols sont liés entre eux par une bande noire; et ces bandes noires balaient la lame d'un mouvement continu quand on fait tourner les nicols croisés, la lame restant fixe, (ou la lame, les nicols restant fixes.) Voir loc. cit. la photographie fig. 2 et les fig. 1 et 4. Dans leurs déplacements, ces bandes noires pivotent autour de points fixes constamment éteints au passage desquels elles ne subissent ni discontinuité, ni striction, ni aucun changement visible. Mais il est aisé de constater que de part et d'autre du point fixe une même bande noire continue correspond à des orientations des sections principales qui ne sont pas parallèles, mais diffèrent de 90° . On constate facilement aussi que les points fixes sont de deux sortes, alternant régulièrement sur une même bande noire. Autour de l'un de ces types de points fixes, la bande noire tourne dans le même sens que les nicols, et autour de l'autre type la rotation de la bande se fait en sens inverse. Ces caractères sont exactement les mêmes que ceux que l'on peut observer dans n'importe quel corps isotrope, qu'il soit amorphe ou cristallisé, lorsqu'il a été rendu biréfringent par chauffage à une température telle qu'il soit suffisamment plastique pour garder des déformations, et dans des conditions de température variables d'un point à l'autre. Des raisonnements très simples (loc. cit. pp. 79—88) montrent que ces caractères de la biréfringence sont ceux qui se manifestent nécessairement dans ces conditions, tant que la variation des températures reste continue. Simple question de géométrie de position, peu différente de celle qui intervient pour les «demi-noyaux» des corps nématiques. Mais il faut se garder de confondre les noyaux des corps nématiques avec les points singuliers dont il est question ici, d'une tout autre nature. Ce sont ces caractères que l'on observe bien facilement en chauffant sans aucunes précautions, dans une flamme, un petit fragment de clivage de sel gemme, en évitant, bien entendu, d'aller jusqu'à fusion. Ce sont encore ces mêmes caractères, avec les mêmes types de points fixes, que l'on obtient en chauffant de même un petit fragment d'une lame de verre porte-objet de microscope (loc. cit. fig. 7 et 8, 9 et 10).

Ainsi, on ne peut pas douter que la biréfringence que présentent tous les diamants naturels¹⁾ soit due à ce que, à une température où le minéral présentait un certain degré de plasticité, il a passé par un état dans lequel est intervenue une cause de déformations dont l'effet, en intensité et direction, a été très variable d'un point à l'autre d'un diamant, même petit. La biréfringence n'est pas due, comme Mallard l'a cru sur une observation insuffisante de Brauns, à un cas de mimétisme. Car ce qui caractérise le mimétisme, c'est l'existence de macles, c'est à dire de discontinuités dans l'orientation optique, et le diamant ne montre jamais de telles discontinuités. Le diamant est bien réellement cubique, et originellement isotrope. C'est par l'effet d'une action secondaire, d'une déformation postérieure à la cristallisation, qu'il a acquis une biréfringence soumise exactement aux mêmes lois que celle que déterminent dans le sel gemme ou dans un fragment de verre un chauffage très inégal.

Il est important de remarquer que cette biréfringence, quoique due à des déformations postérieures à la cristallisation, existe dans tous les diamants²⁾. La biréfringence paraît donc liée à un épisode de l'histoire du diamant qui s'est présenté pour tous les échantillons et qui, par conséquent, n'a rien d'accidentel.

Un second point, non moins important, est celui-ci: dans une lame offrant ce type spécial de biréfringence caractérisé par la variation continue des directions des sections principales, si cette variation est au total d'assez faible amplitude, il peut n'exister aucun point fixe dans la lame, qui s'écarte alors peu de l'homogénéité. L'extinction, simplement, est dite «onduleuse». Lorsque les points fixes apparaissent, c'est que l'hétérogénéité est plus grande. Et le nombre de ces points singuliers par unité de surface peut servir en quelque sorte de mesure à l'hétéro-

1) C'est à dire tous les diamants; car il est bien certain aujourd'hui que la synthèse de cette espèce, tant de fois et toujours si bruyamment annoncée, n'a jamais été réalisée. Il n'y a pas de collection, à ma connaissance, qui contienne du diamant authentiquement artificiel.

2) Bien entendu, je ne puis être affirmatif que pour les cristaux que j'ai examinés, qui sont ceux de la collection de Strasbourg. Il n'est d'ailleurs pas absolument impossible qu'une biréfringence aussi variable que celle du diamant soit pratiquement nulle dans tel ou tel échantillon exceptionnel. Mais en tout cas l'observation de Brauns, selon laquelle beaucoup de cristaux du Cap ou du Brésil seraient sensiblement isotropes, est erronée. Les cristaux que j'ai examinés sont en grande majorité de ces deux provenances et il n'y en a pas un seul qui ne soit pas biréfringent dans la plus grande partie de sa masse. L'observation, dans les conditions que j'ai spécifiées ci-dessus, ne présente aucune difficulté; il est à souhaiter qu'elle soit répétée sur d'autres collections.

généité. Par exemple, dans le fragment de sel gemme chauffé que représentent les fig. 7 et 8 du mémoire cité, on constate la présence de 4 points fixes pour $5,5 \text{ mm.}^2$, soit moins de 1 point fixe par mm.^2 . Dans le triangle de verre représenté fig. 9 et 10, il y a moins de 1 point fixe par 2 mm.^2 . Et cependant on a cherché, en portant ces deux échantillons dans la flamme d'un bec Bunsen au moyen d'une simple pince tenue à la main, à les chauffer aussi inégalement que possible sur le bord de la flamme. Par contre, dans la lame de diamant figurée fig. 1, 2, 4, il y a 13 points fixes pour une surface de $1,39 \text{ mm.}^2$ soit près de 10 points fixes pour 1 mm.^2 . Dans le cristal plat des fig. 11 à 14, les fig. 13 et 14 montrent une région où il y a 7 points fixes pour une surface d'environ $0,05 \text{ mm.}^2$, soit quelque 140 points fixes par mm.^2 .

Il résulte de là que l'hétérogénéité optique, dans le diamant, est souvent incomparablement plus complexe que celle que l'on obtient dans un corps isotrope en le chauffant directement et aussi irrégulièrement que possible dans une flamme. Cette observation écarte toutes les explications de la biréfringence du diamant par des variations de température ou de pression de la roche encaissante. Jamais, si rapides et si inégales, au sens géologique, que puissent être supposées ces variations, elles ne le seront assez pour que la répartition des températures ou des pressions dans la masse d'une roche soit plus variable d'un point à l'autre, dans le volume minuscule d'un diamant, que ce que l'on peut obtenir de plus hétérogène en chauffant un fragment isolé de sel ou de verre de 3 ou 4 mm. de largeur et de 1 mm. d'épaisseur, dans une flamme.

Ainsi la déformation d'où résulte la biréfringence est beaucoup trop compliquée pour pouvoir être attribuée à l'action de variations de température ou de pression de la roche encaissante. Elle n'est pas explicable par des causes extérieures au diamant. Il faut renoncer à expliquer la biréfringence par les inégalités de refroidissement ou d'échauffement de la roche encaissante, aussi bien que par des actions mécaniques extérieures, même par la plus brusque que l'on ait pu imaginer, savoir (Brauns) la dépression subite qui, pour les diamants amenés au jour par une roche éruptive, se serait produite lors de l'éruption. Rien de tout cela ne peut rendre compte de la complexité des courbes noires et de leurs points fixes.

Un échantillon très caractéristique à cet égard est celui des fig. 11 à 14 (loc. cit.), qui dans sa zone extérieure et sur la majeure partie de son étendue ne montre que des sections principales lentement variables, la section négative (qui dans le diamant correspond au maximum de contrac-

tion) étant, en gros, normale à la surface comme Brauns l'a déjà signalé pour d'autres échantillons, et cette régularité n'étant troublée que par de rares points fixes (trois). En revanche, dans une partie centrale relativement petite, la complication des bandes noires est extrême et les points fixes très nombreux et rapprochés. Ainsi, la distribution des sections principales se montre à la fois dépendante de la forme extérieure, et troublée par une cause d'hétérogénéité dont l'action a été maximum non pas sur les bords, au contact de la roche, mais au centre de l'échantillon. Aucune action extérieure, mécanique ou thermique, ne saurait rendre compte de cela.

Par contre, les faits s'expliqueraient bien si le diamant, à une température θ , vraisemblablement élevée, où il aurait acquis une certaine plasticité, subissait une transformation discontinue du type paramorphique (polymorphique directe, Wyrouboff), comparable à celle du quartz à 575° , c'est à dire une de ces transformations subites, réversibles, dans lesquelles la symétrie et la structure cristallines sont modifiées, mais sans destruction totale de l'édifice cristallin, chaque cristal unique de la stase *A* se transformant en un cristal unique (ou parfois une macle) de la stase *B*, régulièrement orienté par rapport à *A*. Une telle transformation s'accompagne toujours d'une variation discontinue du volume. Et il arrive fréquemment qu'elle se produise, surtout au refroidissement, avec un certain retard. En ce cas, elle s'amorce en un nombre plus ou moins grand de points, simultanément ou successivement, puis se propage à partir de ces points. A ce moment, les deux stases *A* et *B* coexistent, leur distribution étant d'autant plus complexe et plus enchevêtrée que le nombre des points d'amorçage est plus grand. Comme elles n'ont pas même densité, il en résulte des déformations qui, si la matière est plastique, c'est à dire susceptible de subir des déformations permanentes, et si la différence des volumes est suffisante pour que les efforts dépassent la limite d'élasticité, persistent après refroidissement.

Il se peut aussi bien que la transformation s'amorce à la surface, avec une des sections principales normale à la surface en chaque point, et qu'elle se propage de là vers la région centrale où la complexité des efforts résultant du conflit de ces multiples propagations détermine de nombreux points singuliers. Le cristal fig. 11—14 tend à faire penser que c'est ce dernier cas qui s'est réalisé, la section principale négative partout normale à la surface s'expliquant bien si la transformation s'est amorcée à la surface, mais non si elle a commencé en des points multiples de la région centrale. Il semble bien que seul un tel processus puisse expliquer parfaitement les faits relatifs à la biréfringence du diamant.

Et si l'on peut mettre en évidence l'existence d'une pareille transformation, la question de l'origine de la biréfringence sera complètement résolue.

L'étude de la biréfringence conduisait ainsi à présumer l'existence d'un point de transformation paramorphique à haute température. C'est la recherche de ce point de transformation qui a fait l'objet du travail effectué en collaboration avec G. Ribaud, en utilisant ses belles installations de chauffage par courants induits de haute fréquence ainsi que de pyrométrie.

Mentionnons encore, pour éviter toute confusion, que la biréfringence du diamant a été attribuée parfois à l'action de certaines inclusions (Jannetaz). Il est exact que certaines petites inclusions contenues dans le diamant sont entourées d'une minime auréole biréfringente, évidemment due à une action mécanique, et probablement à une action mécanique actuelle, de l'inclusion sur le diamant qui l'entoure, action explicable par une différence de dilatation des deux corps, ou par une forte pression s'il s'agit d'un gaz, etc. . . . Mais ces auréoles sont très petites et très localisées; elles n'ont aucun rapport avec la biréfringence générale que nous avons envisagée ci-dessus.

Recherche du point de transformation.

A froid, le diamant est un solide parfait, capable seulement de déformations élastiques. Lorsqu'on comprime ou étire sous le microscope une lame dont on a photographié ou dessiné à la chambre claire les bandes noires entre nicols, on voit ces bandes se déformer beaucoup. Mais aussitôt que l'effort cesse, elles redeviennent rigoureusement identiques à ce qu'elles étaient à l'origine. Il n'y a pas de déformation permanente. Et il en est ainsi quelle que soit l'intensité de l'effort, jusqu'à rupture.

Ce caractère se maintient jusqu'à de hautes températures, ainsi que Mallard l'avait déjà signalé sans avoir mesuré d'ailleurs la température atteinte dans ses essais (probablement un millier de degrés). Nous avons constaté qu'une lame chauffée par exemple à 1500° montre après refroidissement, entre nicols, des bandes noires rigoureusement identiques à ce qu'elles étaient avant le chauffage. Cela prouve à la fois que la lame n'a traversé aucun point de transformation, et qu'elle n'a pas atteint un degré de plasticité suffisant pour que les tensions intérieures déterminent des changements dans les bandes noires.

Quand on élève la température, les choses restent ainsi jusque vers 1860 ou 1870¹⁾. Le premier changement apparaît quand la température a atteint 1875 à 1880°. Après refroidissement, on constate alors que les bandes noires, sans être modifiées dans la plus grande partie de leur parcours, montrent par endroits de petites déformations, mettant ainsi en évidence un certain degré de plasticité. Puis, lorsque la température atteint un point $\theta = 1885^\circ \pm 5^\circ$, deux faits nouveaux s'observent: 1° Le diamant éclate en fragments, généralement peu nombreux. 2° Lorsqu'on parvient, ce qui est généralement possible, à repérer un de ces fragments et à l'orienter par rapport aux nicols comme il l'était à l'origine, on constate que le tracé de ses bandes noires a subi un bouleversement complet. On a donc atteint, à 1885°, un point de transformation réversible où 1° le diamant subit un brusque changement de volume, suffisant pour déterminer l'éclatement, au moins quand la transformation est effectuée rapidement au laboratoire (comme pour le quartz à 575°); cet éclatement n'ayant pas nécessairement lieu dans le processus naturel, infiniment plus lent. Remarquons que l'éclatement prouve que la plasticité, apparue une dizaine de degrés plus bas, n'est pas encore bien grande. 2° En même temps, au dessus de θ , les bandes noires et claires qui existaient à l'origine disparaissent et, selon toute vraisemblance, la biréfringence s'efface, pour reparaitre au refroidissement au dessous de θ , avec des bandes noires dont le tracé est, cette fois, complètement différent de celui des bandes originelles. On saisit là l'instant précis où naissent ces bandes, et par conséquent où apparaît la biréfringence du diamant: c'est au refroidissement, au passage par la température de 1885°, ou à quelques degrés au dessous par l'effet du retard. Et nous avons vu que l'on a la preuve que si, encore vers 1860° ou 1870°, le diamant se comporte comme parfaitement élastique, il acquiert, vers 1875°, une plasticité suffisante pour expliquer qu'il garde trace des déformations qui accompagnent la transformation. Ces déformations se conservent d'autant mieux qu'à très peu de degrés plus bas, dès 1860° à 1870°, le diamant perd sa plasticité et ne peut plus, au refroidissement ultérieur, subir que des déformations élastiques. En même temps se trouvent ainsi expliquées les tensions intérieures qui se manifestent parfois par l'éclatement spontané, à froid, du cristal de diamant: la relaxation des déformations qui causent à la fois la biréfringence et les tensions internes est rendue im-

1) La pyrométrie a fait des progrès depuis 1924, notamment entre les mains de G. Ribaud. Il se peut que les nombres qui figurent ici soient à modifier quelque peu en valeur absolue lorsque ces essais seront refaits. Mais leurs valeurs relatives sont bonnes, avec une approximation de moins de 5 degrés.

possible, ou au moins très incomplète, par la très petite étendue du domaine de la plasticité au dessous de la température où se produisent ces déformations.

Ainsi se trouve établi ce fait que tous les diamants, puisque tous sont biréfringents, ont passé au refroidissement par la température de 1885° , ou plus exactement par la température θ de la transformation paramorphique, qui est 1885° sous la pression atmosphérique, mais qui peut avoir été plus ou moins modifiée par l'effet des fortes pressions régnant dans la région profonde de l'écorce terrestre où le diamant, comme on va le voir, paraît avoir cristallisé.

Ainsi tous les diamants ont cristallisé à une température supérieure à θ . C'est là une conséquence immédiate des faits, à laquelle il ne paraît pas possible d'échapper.

Ce qui suit n'a pas le même degré de certitude.

A ces températures très élevées, l'observation directe ne nous était pas possible, en sorte que nous ne savons pas grand chose de certain sur la nature de la transformation. Toutefois on peut faire des hypothèses fort vraisemblables.

Appelons α la stase de basses températures, β celle qui existe au dessus de θ . On sait que la symétrie du diamant α , que beaucoup d'auteurs ont cru être cubique antihémièdre (hexakistétraédrique, T_d) est en réalité cubique holoèdre (hexakisoctaédrique, O_h)¹). La transformation est paramorphique, puisque après l'avoir subie le diamant, revenu à l'état α , présente toujours une orientation cristallographique (révélée par les clivages, les rayons Röntgen, etc.) identique à l'orientation initiale et correspondant à la forme extérieure. C'est dire que cette transformation ne bouleverse pas la structure, mais lui fait subir seulement une modification de peu d'importance. Que peut être cette modification?

La structure du diamant α est connue d'une manière très sûre. Elle comporte une répartition des centres atomiques (Bragg) qui est holoèdre (O_h). Si, comme la tétravalence du carbone le rend légitime, l'on suppose que l'atome de carbone a une symétrie seulement tétraédrique, en sorte qu'on peut le figurer par un tétraèdre (qui ne symbolise ici rien d'autre que cette symétrie), les atomes de carbone ont, en nombre égal, les deux orientations possibles pour un tétraèdre. Chacun d'eux, ayant l'une de ces orientations A , est entouré par quatre autres formant un tétraèdre régulier et qui ont l'orientation B , en sorte que deux atomes voisins tournent toujours l'un vers l'autre leurs sommets (ou leurs faces,

1) G. Friedel, Observations sur la symétrie et sur les formes du diamant. Livre Jubilaire de la Soc. Géol. de Belgique, pp. 141—156. 1924.

ce qui revient au même). Tous les atomes sont identiques et jouent le même rôle dans la structure, mais avec deux orientations différentes. La symétrie de l'ensemble est holoèdre (O_h).

Mais la même répartition des centres atomiques est compatible avec une autre structure cubique et une seule, dans laquelle tous les tétraèdres figurant les atomes de carbone sont orientés parallèlement. En ce cas, de deux atomes voisins, l'un tourne toujours un de ses sommets vers une face de l'autre, en sorte que, comme dans le cas précédent, les relations mutuelles de position de deux atomes voisins sont les mêmes pour tous. Mais il y a dans la structure deux positions distinctes de l'atome de carbone: dans l'une, l'atome tourne ses sommets vers les quatre atomes voisins (qui lui présentent leurs faces); dans l'autre, l'atome tourne ses faces vers les quatre voisins (qui lui présentent leurs sommets). En pareil cas, les axes quaternaires hélicoïdaux disparaissent, remplacés par des axes binaires, et l'ensemble n'a plus la symétrie holoèdre, mais la symétrie antihémièdre (T_d).

Les formes extérieures, qui appartiennent au diamant β puisque la cristallisation a toujours eu lieu au dessus de θ , sont cubiques. La symétrie du diamant β est donc du système cubique, comme celle du diamant α . Elle pourrait, il est vrai, être moindre, avec une texture maclée mimétique. Mais je ne crois pas que l'on connaisse aucun exemple d'une transformation substituant par abaissement de la température, une symétrie vraie à la symétrie extérieure simulée par les macles mimétiques. C'est toujours par élévation de température que cela se produit (boracite, leucite, cristobalite, chloro-aluminate de Ca, etc.). Dès lors, sans qu'il y ait certitude, l'hypothèse de beaucoup la plus vraisemblable est que le diamant β est réellement cubique. Et puisque la transformation doit conserver les traits principaux de la structure du diamant α et n'y apporter qu'un changement peu important, la solution qui se présente le plus naturellement consiste à supposer que le diamant β est antihémièdre (T_d), avec la même répartition des centres atomiques que le diamant α , et qu'il résulte du diamant α par simple rotation de la moitié des atomes, qui deviennent ainsi tous parallèles. Cette solution reste, pour le moment, hypothétique, mais elle tire une forte vraisemblance de l'extrême simplicité chimique de l'espèce, composée d'une seule sorte d'atomes: on n'aperçoit guère comment l'édifice du diamant α pourrait être modifié avec déplacement des atomes, à moins de subir un bouleversement complet qui est exclu par le caractère paramorphique de la transformation; et si les centres atomiques conservent leur distribution, la solution indiquée est la seule possible.

Une bonne confirmation se trouve dans le fait que le clivage octaédrique subsiste dans le diamant β , ainsi que le montrent les petits fragments limités par des clivages octaédriques brillants qui constituent le résidu du diamant lorsqu'on interrompt avant achèvement complet sa transformation rapide en graphite au dessus de θ .

Il serait très intéressant de savoir quel est le sens de la variation de volume qui accompagne la transformation $\alpha \rightarrow \beta$. D'après l'observation de Brauns, dont j'ai toujours constaté l'exactitude (exemple fig. 11 et 12, loc. cit.), la section principale négative, qui correspond pour le diamant à la direction de contraction maximum, est, en gros, perpendiculaire à la surface dans la zone extérieure. C'est à dire que, abstraction faite des perturbations locales, il règne un régime de contraction suivant les lignes rayonnantes à partir du centre de l'échantillon, et de distension suivant les surfaces concentriques. Si, comme nous l'avons admis, la transformation s'est propagée à partir de la surface, on peut conclure de là que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$, au refroidissement, s'accompagne d'une diminution de volume, et par suite la transformation $\alpha \rightarrow \beta$, à l'échauffement, d'une dilatation. Il y aurait lieu, dès lors, de penser qu'un accroissement de la pression tend à élever le point de transformation θ . Cette conclusion, on le voit, contient plusieurs suppositions insuffisamment vérifiées, et je ne l'indique que comme étant celle qui, dans l'état actuel, me paraît être la plus vraisemblable.

Transformation en graphite.

Pour tous les essais qui ont conduit à la découverte de la transformation paramorphique $\alpha \rightleftharpoons \beta$, le diamant a été chauffé dans un petit creuset de graphite aggloméré du diamètre extérieur d'un crayon, avec un diamètre intérieur de 3 mm. L'oxyde de carbone produit dès le début de l'opération au dépens de l'oxygène de l'air, aux hautes températures mises en œuvre, rend l'atmosphère parfaitement neutre à l'égard du diamant, qui n'a jamais montré trace de corrosion. On sait que chauffé dans l'air, ou dans la partie extérieure oxydante de la flamme d'un bec Bunsen, le diamant brûle au contraire aisément dès 900 ou 1000°.

Dans toutes ces opérations de chauffage, la recherche de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ a été plus ou moins gênée par une transformation d'un tout autre type, non réversible ni paramorphique, sans température d'équilibre, et qui présente des caractères assez singuliers; c'est la transformation du diamant en graphite. Elle se présente sous deux formes distinctes et pouvant être simultanées. Je les appellerai graphitisation partielle et graphitisation complète.

La graphitisation partielle commence toujours à la surface et se manifeste par un noircissement superficiel du diamant. Ce diamant noirci consiste en un mélange de diamant avec une faible proportion de graphite, qui garde la dureté du diamant et reste transparent, avec une teinte plus ou moins foncée. Contrairement à ce qui a été parfois annoncé, les réactifs oxydants ne pénètrent pas dans ce diamant noirci et ne le décolorent pas. L'aspect est celui du quartz enfumé, paraissant très noir par réflexion, même lorsque par transmission il est bien transparent et faiblement teinté. Cette pellicule superficielle noircie est peu épaisse et se forme lentement pour le diamant α en sorte que le moindre chauffage en atmosphère oxydante la fait disparaître par combustion. C'est pourquoi les divers auteurs qui ont chauffé le diamant dans une atmosphère oxydante n'ont pas observé ce noircissement. Nous l'avons constaté, sous forme d'une couche très mince et très pâle, dès 1500° , mais n'avons pas cherché systématiquement la limite au dessous de laquelle il n'a plus lieu, et qui est certainement inférieure à 1500° , mais probablement pas de beaucoup. Plus la température est élevée, plus la pellicule noircie devient épaisse et sa teinte foncée, mais son épaissement reste très lent et la proportion de graphite reste faible, car l'opacité ne paraît jamais devenir complète.

L'épaisseur de la pellicule noircie a été évaluée pour un cristal très arrondi du Brésil, chauffé à 1780° et maintenu 6 minutes à cette température; elle était d'environ un centième de millimètre. Sous la pellicule noire, le diamant reste parfaitement incolore et limpide. On le constate aisément en faisant disparaître par combustion la pellicule noircie et en observant dans l'iodure de méthylène le diamant devenu blanc, mais peu transparent dans l'air à cause des corrosions qui rendent sa surface rugueuse.

La graphitisation partielle ne se produit que là où la surface est unie, sans discontinuités.

Pour le diamant β , au dessus de θ , la graphitisation partielle garde tous les mêmes caractères, mais est plus rapide.

La graphitisation complète, second mode de graphitisation, est, aussi nettement que le premier, en rapport avec la forme de la surface. Elle est localisée aux points de cette surface où il existe des arêtes vives, des angles saillants. Le long de ces discontinuités de la forme extérieure, le diamant gonfle, foisonne, et se transforme en graphite tendre et fragile, se détachant aisément, qui est du graphite pur, sans mélange de diamant. Cette graphitisation complète ne s'observe qu'à des températures relativement élevées, au dessus de 1800° par exemple, et plus activement pour

le diamant β que pour le diamant α . Ici aussi, on n'a pas cherché la limite de température au dessous de laquelle elle n'a plus lieu. L'effet de cette graphitisation complète est que, dans les conditions de nos essais, c'est à dire en présence d'une atmosphère neutre, le diamant β ne peut pas subsister plus de quelques minutes à des températures supérieures à 1885° : car il se transforme rapidement en graphite, surtout si sa surface n'est pas lisse et arrondie. Une lamelle de clivage, par exemple, reste d'abord parfaitement lisse, réfléchissante et dure dans sa partie centrale, n'étant affectée là que par la graphitisation partielle; mais sur ses bords elle gonfle très fortement, et il s'y constitue une bordure saillante, foisonnée, de graphite tendre, qui gagne peu à peu vers le centre, la graphitisation finissant ainsi par envahir toute la lame. Un diamant bien lisse et arrondi, comme sont certains dodécaèdres à faces très courbes et arêtes très peu saillantes du Brésil, ne subit que la graphitisation partielle, même au dessus de θ . Mais si l'on a, par exemple, fait disparaître par combustion la pellicule noire ainsi formée, la surface couverte de figures de corrosion présente de nombreuses petites arêtes qui donnent naissance, lors d'un nouveau chauffage, à autant de pustules de graphitisation complète.

Pour observer les bandes de biréfringence, il a fallu souvent faire disparaître, par combustion dans la flamme d'un bec Méker, la pellicule noircie, et ensuite observer le diamant dans l'iodure de méthylène pour améliorer la transparence, troublée par les aspérités superficielles dues à la corrosion. On voit aussi que la graphitisation, très active en général au voisinage de la température θ , a exigé que le diamant fût chauffé par un moyen permettant des variations très rapides de la température; elle a constitué ainsi un sérieux obstacle à l'étude de la transformation paramorphique.

Si l'on essaie d'appliquer à la genèse du diamant les constatations ci-dessus exposées, il faut reconnaître qu'elles paraissent au premier abord contradictoires. Nous sommes conduits d'une manière qui paraît bien certaine à affirmer que tous les diamants ont passé, au refroidissement, par la température θ qui est de 1885° sous la pression atmosphérique et probablement plus élevée encore sous fortes pressions. Mais à ces températures le diamant se transforme très rapidement en graphite, au moins en présence d'une atmosphère neutre. Il faut donc admettre que, dans d'autres milieux, cette graphitisation ne se produit pas. En fait, comme la transformation en graphite s'amorce toujours à la surface, et est aussi sous la dépendance étroite de la forme même de la pellicule superficielle, il n'est pas très surprenant que cette transformation ne dépende pas du diamant seul, mais aussi du milieu ambiant, car dans la couche super-

ficielle les propriétés dépendent des deux milieux. Dans un diamant à surface bien arrondie et lisse, pour lequel la graphitisation n'est que du type partiel, la masse intérieure ne subit aucune graphitisation à 1800° et plus. Cela rend aisé d'admettre que dans le milieu où il a cristallisé le diamant, même à des températures supérieures à θ , n'a pas subi la graphitisation; en tout cas c'est une notion que les faits imposent.

Quel peut être ce milieu? Aux températures de 1800° et plus, aucune roche silicatée ne peut exister au contact du graphite, qui la réduit immédiatement. Pour le diamant, les essais n'ont pu être faits en 1924, faute d'un matériel réfractaire convenable; ils seraient à tenter actuellement. Mais il est infiniment probable que, pas plus que le graphite, le diamant ne peut exister au contact d'aucune roche silicatée à 1800° . Il est d'ailleurs certain, pour des raisons que nous n'avons pas à discuter ici, que les roches comme la kimberlite ne sont pas celles où le diamant a cristallisé, mais qu'elles ont seulement servi de véhicule jusqu'au voisinage du sol au diamant qu'elles ont emprunté à d'autres formations, vraisemblablement plus profondes. Seul le diamant des météorites métalliques (Cañon Diablo) paraît être dans le milieu où il a cristallisé, et ce milieu, comme on sait, c'est le fer métallique, ou plus exactement la troïlite (FeS) inclusé dans le fer nickelifère. La cristallisation du diamant a eu lieu à une température dont on sait seulement qu'elle est supérieure à 1885° , et par conséquent à une profondeur dépassant un minimum de quelque 60 à 70 kilomètres. De combien ce minimum est dépassé, nous l'ignorons tout à fait, mais en tout cas il n'y a aucun effort à faire pour admettre que la cristallisation a eu lieu dans le noyau métallique, en accord à la fois avec la grande profondeur, avec l'impossibilité d'une matrice silicatée et avec l'enseignement du gisement du Cañon Diablo.

En résumé, 1° L'étude de la biréfringence du diamant a conduit à reconnaître un point de transformation paramorphique θ , que tous les diamants ont traversé au refroidissement et au dessus duquel, par suite, tous ont cristallisé. Sous la pression atmosphérique, ce point est à $1885^{\circ} \pm 5^{\circ}$.

2° Il est probable que la forte pression qui règne là où le diamant a cristallisé a pour effet d'élever encore la température du point θ .

3° Les données conduisent à concevoir comme vraisemblable le mode de formation suivant du diamant: il a cristallisé sous la stase β , à très grande profondeur, dans le noyau métallique, à des températures dépassant θ . En raison de sa densité relativement faible, il s'est élevé

vers la surface, s'est refroidi et a passé à la stase α en franchissant la température du point de transformation θ , où il a acquis sa biréfringence. Arrivé à la surface du métal, il a passé dans une roche silicatée éruptive à une température assez basse (1200° peut-être) pour n'avoir plus subi ni la graphitisation, ni l'action oxydante de la roche silicatée. L'éruption de cette roche l'a amené enfin au voisinage du jour. Bien entendu, il n'y a là qu'une hypothèse, que je ne donne que comme étant celle qui me paraît réunir le mieux les faits connus, y compris la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ et la biréfringence qui la révèle. Mais les faits concernant cette transformation paramorphique restent acquis et nulle théorie ne peut se dispenser d'en tenir compte.

4° La transformation du diamant en graphite, jusqu'à présent non réversible, a des caractères bien différents de ceux de la transformation paramorphique $\alpha \rightleftharpoons \beta$ du diamant. Elle ne comporte aucun point de transformation connu, et rien ne permet de reconnaître deux domaines de stabilité dont l'un serait celui du graphite et l'autre celui du diamant. Il est très possible que le diamant ne soit stable à aucune température. Toutefois la graphitisation n'a pas fait l'objet de nos recherches et si nous en avons constaté quelques particularités, ce n'a été que par occasion. Il resterait beaucoup à faire pour bien comprendre les relations du graphite et du diamant.

Strasbourg, 19 Avril 1932.

Reçu le 21 avril 1932.

Untersuchungen über die Plastizität von Steinsalz und Sylvin unter Anwendung der Kegeldruck- und Schneidendruckmethode.

Von

Friedrich Rinne (Freiburg i. Br.) und Wilhelm Hofmann (Leipzig).

(Mit 9 Textfiguren.)

Mitteilungen aus dem Institut f. Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig, Nr. 316.

I. Gegenstand der Untersuchung.

Im Anschluß an eine von F. Rinne und W. Riezler(1) ausgeführte Studie sind im folgenden die Ergebnisse von Untersuchungen über die Plastizität von Steinsalz und Sylvin bei Anwendung der Ludwigschen Kegeldruckmethode wiedergegeben, anhangsweise weiterhin Erfahrungen an Steinsalz bei Benutzung der Schneidendruckprobe. Es handelt sich um Messungen an Würfel-, Rhombendodekaeder- und Oktaederflächen und zwar im Temperaturintervall von 20°—320° C.

II. Methode bei Anwendung eines Druckkegels.

Die Kegeldruckprobe ergibt bei nicht plastischem Material einen gleichbleibenden Eindruck, dessen Größe die Härte des betreffenden Stoffes kennzeichnet. P. Ludwig(2) bezeichnet als Kegeldruckhärte $\left(\frac{P}{f}\right)$ den Druck P (in kg) pro mm² bleibende Eindrucksfläche (f) bei beliebiger Eindringtiefe. Diese Unabhängigkeit der Kegeldruckhärte von der Belastung, folgt aus dem Gesetz der proportionalen Widerstände von Kick(3), da Kegeleindrücke verschiedener Tiefe (gleichen Öffnungswinkel vorausgesetzt) geometrisch ähnlich sind.

Bei plastischem Material liefert die Kegeldruckprobe keinen konstanten Eindruck, seine Tiefe (h) wächst dann vielmehr beständig. Offenbar ist hierbei der zeitliche Verlauf kennzeichnend für die besonderen plastischen Eigenschaften der Stoffe.

Die von uns verwendete Apparatur (Fig. 1) diene in erster Linie dazu, die zeitliche Änderung der Eindringtiefe h bei konstanter Belastung des Probekörpers zu verfolgen. Ein stets mit 4240 g beschwerter Stahlkegel von 90° Öffnungswinkel befand sich samt dem zu untersuchenden Präparat in einem Eisenmantel, der in einen elektrischen Ofen eingebaut war. Die Änderung von h wurde durch die

mikroskopische Beobachtung eines sehr feinen Teilstriches (bei *Z* in Fig. 1) mittels eines Okularstufenmikrometers¹⁾ genau ausgemessen. Auf diese Weise konnte eine Verschiebung von 1μ noch abgeschätzt werden. Um die nach der Belastung vor sich gehende langsame Senkung der ganzen Apparatur berücksichtigen zu können, wurde auf den Kristall ein Porzellanrohr aufgesetzt, das oben in eine Messinghülse mit durchbohrter Querwand eingekittet war. Die schlitzförmig ausgeschnittene Vorderwand der Hülse wurde eben geschliffen, so daß ein hier eingeritzter Strich gleichzeitig mit der oben erwähnten Marke beobachtet werden konnte. Da die

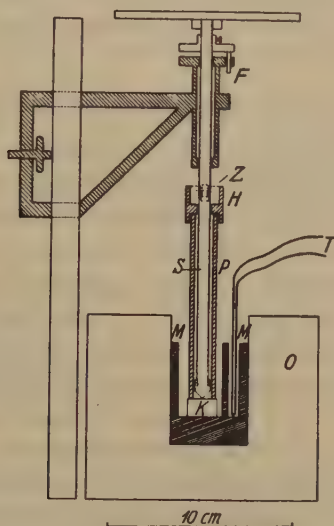


Fig. 1. Apparatur im Schnitt. *O* = Ofen, *K* = Versuchskörper, *M* = Eisenmantel, *S* = Stange, *P* = Porzellanrohr, *H* = Messinghülse, *Z* = Zapfen mit Teilstrich, *F* = Führung, *T* = Thermoelement. Die aus der Schnittebene herausfallenden Partien sind punktiert.

Führung von Porzellanrohr und Hülse gegenüber Kegel und Stange zwecks Vermeidung von Klemmungen nur lose sein durfte, mußte das Rohr beim Versuchsbeginn leicht gedreht werden, so daß sich die beiden Teilstriche dicht nebeneinander vorbei bewegten. Porzellanrohr und Hülse wogen zusammen 60 g. Eine plastische Deformation durch dieses Gewicht ist bei niederen Temperaturen, im Hinblick auf den großen tragenden Querschnitt, ausgeschlossen, denn die Elastizitätsgrenze von Steinsalz für die in Betracht kommenden Richtungen ist noch bei $400^\circ > 250 \text{ g/mm}^2$ (4). Verschiebungen der Teilstriche gegeneinander infolge thermischer Ausdehnung konnten vernachlässigt werden, da die Ablesungen erst nach erreichter Temperaturkonstanz erfolgten. In drei Blindversuchen, bei 108° (Steinsalz, Sylvin) und 194° (Sylvin), wurde der unbelastete Kegel (100 g) auf eine kleine, beiderseits abgeschliffene Messingscheibe von 7 mm Durchmesser aufgesetzt, die auf der eben-

1) Für die Überlassung des Mikrometers sei Herrn Priv.-Doz. Dr. S. Rösch bestens gedankt.

falls sorgfältig abgeschliffenen Kristallfläche lag. Die gegenseitige Verschiebung der beiden Teilstriche betrug nach 240, 140, 80 min. jeweils nur 2μ , 1μ , 1μ , im Sinne einer relativen Hebung des Rohres. Eine weitere Kontrolle der Messungen bildete die Aufnahme einer Kurve nach einer anderen, S. 63 erwähnten Methode. Der Kegel war auf einer sehr feinen Schmirgelscheibe geschliffen. Seine Spitzenabrundung betrug nur ungefähr 40μ . Für die Versuche Nr. 55—129 wurde er noch poliert¹⁾ und in einigen Fällen zudem, wie der Kristall, eingeölt. Da das Thermoelement sich nicht in unmittelbarer Nähe des Präparates befand, war eine Korrektur der Temperaturablesung anzubringen, die durch einen besonderen Versuch unter Einführung eines zweiten Thermoelements in einen ausgehöhlten Kristall festgestellt wurde. Es handelte sich um nur wenige Grade.

III. Kegeldruckversuche an Steinsalz.

Als Material für die Untersuchungen dienten Spaltwürfel aus Steinsalz von Friedrichshall in Württemberg, bzw. nach dem Rhombendodekaeder oder Oktaeder geschliffene und polierte Platten desselben Materials. Mit der oben beschriebenen Apparatur wurde nur die Änderung von h nach erfolgter Belastung gemessen. Um die wirklichen Werte von h in Abhängigkeit von der Zeit kennen zu lernen, war nach Beendigung des Versuches die Eindrucktiefe zu ermitteln. Dies geschah durch mikroskopische Betrachtung im auffallenden Lichte unter Einstellung auf den tiefsten Punkt des Eindruckkraters, anderseits auf verschiedene Punkte der Kristalloberfläche und zwar dort, wo das Rohr gesessen hatte. Auf dem Objektisch lag eine schwere planparallele Glasplatte; darauf befand sich ein Wülfingscher Schleifdreifuß, auf dessen Libelle das Präparat geklebt wurde. Durch Betätigung der Schrauben ließ sich in Kürze erreichen, daß beim Verschieben des Dreifußes die Einstellung auf die Kristalloberfläche scharf blieb und die Ablesungen an vier verschiedenen Punkten um weniger als 40μ voneinander abwichen. Teilweise setzten Unvollkommenheiten der natürlichen Kristalle die Genauigkeit herab. In diesen Fällen wurde die Einstellung auf die Oberfläche in der Nähe des Eindruckes an den am wenigsten aufgewölbten Stellen vorgenommen. An die Bestimmung von h schloß sich zur Ergänzung, bzw. zur Kontrolle, stets eine Messung des Eindruckradius (r) mittels des Mikroskopes und Okularmikrometers an²⁾. Wegen der Abweichung der Eindruckfigur von der Kreisform wurde der

1) Der Firma Louis Schopper in Leipzig danken wir bestens für die freundliche Herstellung dieses Kegels.

2) r und h weichen bei Steinsalz um durchschnittlich 20 — 40μ voneinander ab. Dies rührt von der Spitzenabrundung des Kegels, ferner davon her, daß h von der ungestörten Oberfläche aus gemessen wurde, während in dem Werte von r die Aufwölbung der Umgebung enthalten ist.

Mittelwert der Durchmesser in verschiedenen Richtungen verwendet. Die so erhaltenen $h(t)$ -Kurven zeigten den charakteristischen Verlauf der Fig. 2. Indes ist an Stelle solcher $h(t)$ -Kurven im folgenden die Darstellung in Form von $h(\log t)$ gewählt. Es ergeben sich nämlich dann, entsprechend

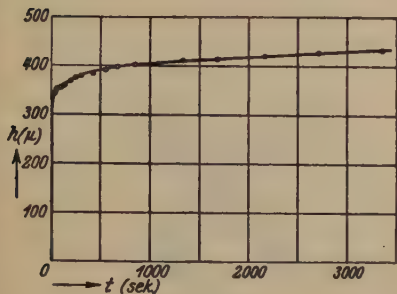


Fig. 2.

Fig. 2. Zeitlicher Verlauf der Eindringtiefe, Steinsalz (001), 194°.

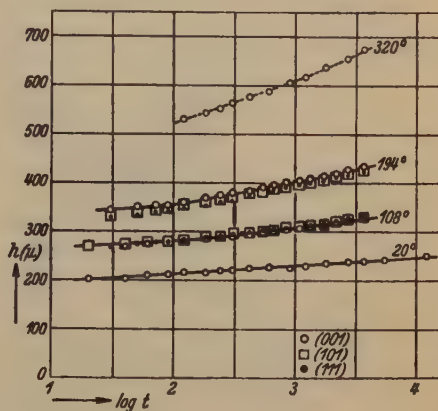


Fig. 3.

früheren Erörterungen von F. Rinne und W. Riezler¹⁾, in einem gewissen Zeitintervall geradlinige oder fast geradlinige Linienzüge mit einer bei steigender Temperatur zunehmenden Neigung gegenüber der Abszissenachse (Fig. 3). Die Versuche zeigten befriedigende Reproduzierbarkeit²⁾ (Tab. I).

Um die Erfahrungen möglichst zu vertiefen, wurde die Gesamtzahl der Versuche beträchtlich hoch genommen; bei Steinsalz konnten 41, bei Sylvin 60 Ergebnisse von Kegeldruckversuchen ausgewertet werden.

Die Verschiedenheit des Verhaltens von Präparaten nach dem Würfel, Oktaeder und Rhombendodekaeder ist nicht größer als die Differenz der Versuchsdaten auf einer Flächenart (vgl. Fig. 3).

Aussehen der Eindrücke. Der Rand der Kegeleindrücke zeichnete sich von der Kristalloberfläche gut ab. Da zwischen dem im Querschnitt genau kreisrunden Kegel und dem Kristall kein Zwischenraum klaffte, wie nach dem Versuch

1) Vgl. Anmerkung 2 auf Seite 58.

2) Der Kurvenverlauf war sehr gut reproduzierbar, während die nach dem Versuch gemessenen Werte von h und r Schwankungen von rund 5% aufweisen. Diese beruhen, abgesehen von den Versuchsfehlern, auf den Verschiedenheiten der einzelnen Präparate (vgl. Fig. 8).

Tabelle I.
Kegeleindrücke an Steinsalz.

20°				108°					194°				320°				
Versuchs-Nr.	39	55	60	82	42	49	78	88	92	26	29	89	31	33	34	36	(004)
<i>t</i> (sec)	12000	3600	3600	3600	3600	3900	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	240	3600	40800	
<i>h</i>	255 μ	238	251	249	—	349	333	—	—	—	—	434	—	—	—	—	
<i>r</i>	290 μ	279	274	—	366	360	360	360	356	479	479	457	714	584	714	797	
Versuchs-Nr.	40				43	93				28	90						(104)
<i>t</i> (sec)	9600				3600	3600				3600	3600						
<i>h</i>	244 μ				329	313				—	426						
<i>r</i>	282 μ				356	349				466	470						
Versuchs-Nr.	41	45			44	94				27	91		35	38			(111)
<i>t</i> (sec)	7200	3600			3600	3600				3600	3600		360	3600			
<i>h</i>	230 μ	246			323	324				—	423		—	—			
<i>r</i>	266 μ	261			352	354				466	461		596	711			

(001)

(101)

(111)

am Negativ der kleinen Unebenheiten der Kegeloberfläche festgestellt werden konnte, muß eine Abweichung der Randlinie von der Kreisform auf Höhenunterschieden der Umgebung beruhen. Daß die Umgebung des Druckkraters sich aufwölben würde, war ja in Anbetracht der Verdrängung von Material durch den Kegel vorauszusehen. Die der Flächensymmetrie entsprechende, abgerundet quadratische Form der Eindrücke auf (001) (Fig. 4) ist also durch eine kristallographisch orientierte Aufwölbung bedingt. Sie erfolgt in den Diagonalrichtungen der Würfel­fläche. Bei Versuchen unter rund 100° treten in den Erhebungen Sprünge auf, entsprechend

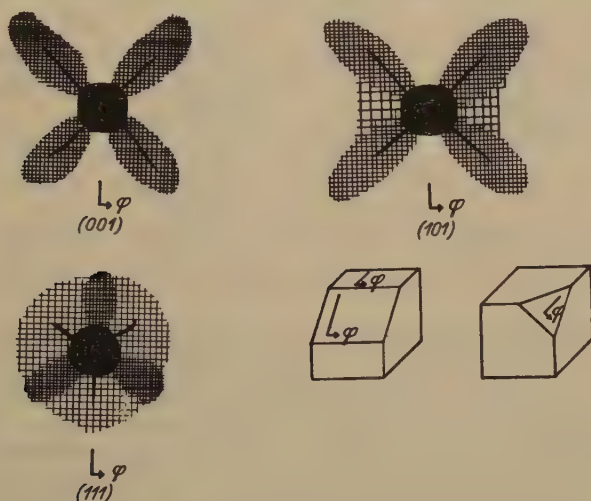


Fig. 4. Eindrucksfiguren bei Steinsalz, Zimmertemperatur. Die Schraffierung kennzeichnet die Aufwölbungsareale des deformierten Kristalls.

der Schlagfigur von Steinsalz. Bei höheren Wärmegraden entsteht in den Aufwölbungen ein feines Linien­system, das offenbar von kleinen Sprüngen herrührt. Die Eindrucksfigur auf (101) (Fig. 4) ist rechteckig abgerundet, wobei die längere Seite parallel der in der angeschliffenen Fläche liegenden a -Achse verläuft. Die Aufwölbungen erscheinen hier, wie Fig. 4 schematisch vorführt, beiderseits, doch erreichen sie in den Diagonalrichtungen ihren größten Wert. Bei Druckversuchen niederer Temperatur treten hier gleichfalls Sprünge auf. Die Eindrücke auf (111) erscheinen fast kreisrund, was auf eine ziemlich gleichmäßige Aufwölbung hinweist. Doch erwies sich die Krümmung der Randlinie für $\varphi = 60^\circ$ usw. etwas stärker als an den übrigen Stellen, entsprechend hier vorhandenen bedeutenderen Erhebungen. Es lassen sich diese Ergebnisse einer kristallographisch regelmäßigen Materialverfrachtung mit bloßem Auge erkennen, wenn man Tageslicht fast streifend von der Fläche reflektieren läßt.

Es wurde weiterhin versucht, die Aufwölbungen gegenüber den ungestörten Randpartien mit der oben angegebenen Mikroskopmethode im auffallenden Lichte unmittelbar zu messen, wobei die Horizontalstellung der Kristalloberfläche mit besonderer Sorgfalt geschah. Auch wurde die Würfel­fläche angeschliffen und, um

eine eventuell vorhandene konvexe Beschaffenheit der Schliffe zu berücksichtigen, der Niveauunterschied zwischen Mitte und Randpartie der Kristallfläche schon vor dem Versuch gemessen. Er betrug im allgemeinen ungefähr 1μ , bei (111) ausnahmsweise 7μ . Das einschlägige Ergebnis ist in Tabelle II angeführt.

Tabelle II.

Aufwölbungen am Rande des Kegeleindrucks für Steinsalz (108°).

φ	Aufwölbung	Ein- druck- Radius- vektor ¹⁾	φ	Aufwölbung	Ein- druck- Radius- vektor ¹⁾	φ	Aufwölbung	Ein- druck- Radius- vektor ¹⁾
0°	2μ	345μ	0°	$-1,5\mu$	338μ	0°	$6,5\mu$	—
45	21,5	378	~ 45	14,5	369	60	10,5	—
—	—	—	90	5,5	351	—	—	—
0—360	11,75	362	0—360	8,25	357	0—360	8,5	354μ
(001), Versuch Nr. 129			(101), Versuch Nr. 128			(111), Versuch Nr. 127		

Die Messung, deren Genauigkeit wenige μ beträgt, bestätigt die aus der Form der Randlinien qualitativ abgeleiteten Höhendifferenzen der Umgebung und zeigt ferner, daß das Mittel der Aufwölbungen für die untersuchten drei Flächen ungefähr das gleiche ist. Es lag nahe, abzuschätzen, wie weit sich (unter Annahme eines linearen Abfalles nach außen) eine mittlere Aufwölbung von 9μ erstrecken müßte, um das vom Kegel verdrängte Material aufzunehmen. Die Rechnung ergab eine Strecke von 2 mm, die größenordnungsmäßig mit der Beobachtung übereinstimmt.

Die Anisotropie der Aufwölbungen läßt den Schluß zu, daß bei der Massenverschiebung nicht nur radiale, sondern auch tangential Bewegungen des Materiales stattgefunden haben.

Optische Vermerke. Anhangsweise sei kurz berichtet, daß bei einer Betrachtung der beanspruchten Kristalle zwischen gekreuzten Nicols auch im vorliegenden Falle, wie zu erwarten war, mehr oder minder regelmäßige optische Polarisationswirkungen beobachtet wurden. Solche auf den Würfelflächen gleichen der von F. Rinne bei einer früheren Gelegenheit durch eine Abbildung geschilderten Optik (5). Entsprechend treten auch auf den Rhombendodekaederflächen in der Umgebung des Druckkraters deutliche Polarisationsfelder mit graublauen Farben auf; sie strahlen von der Druckstelle, bei einer Linksrechtsstellung des Präparats, schräg aus. Auf den Oktaederflächen erkennt man vom Krater auf die Kanten des angeschliffenen Oktaeders mit dem Würfel zulaufende, also dreizählige Polarisationsstreifen. Die Felder maximaler Doppelbrechung schließen sich stets den auftretenden Sprüngen an. Eine nähere Kennzeichnung der einschlägigen, ziemlich verwickelten optischen Umstände sei einer späteren Studie vorbehalten.

1) An anderen Präparaten gemessen.

IV. Kegeldruckversuche an Sylvin.

Das Probematerial wurde aus mitteldeutschem Sylvin durch Spalten, bzw. Schleifen hergerichtet. Die Abweichung der Kurven $h(\log t)$ (Fig. 5) vom linearen Verlauf ist namentlich bei der Temperatur 108° beträchtlich; der betreffende Linienzug wurde mehrmals aufgenommen. Die Eindringtiefe am Ende des Versuches war stets größer als bei den entsprechenden Versuchen am Steinsalz, ein Zeichen, daß von den beiden Substanzen Sylvin die plastischere ist. Wenn man den linearen Teil der Kurven durch die Gleichung $h = k_1 + k_2 \log t$ ausdrückt (1), so ergibt sich, daß bei höheren Temperaturen k_1 für Sylvin kleiner, k_2 für Sylvin größer als die entsprechende Konstante von Steinsalz ist, während für Zimmertemperatur das umgekehrte gilt. Der dadurch hervorgerufene flache Verlauf der Sylvinkurve bei 20° wurde mehrmals beobachtet (Fig. 8). Auch hier ergab sich ein innerhalb der Fehlergrenzen, bzw. Versuchsschwankungen, gleichartiges Verhalten der Würfel-, Rhombendodekaeder- und Oktaederfläche.

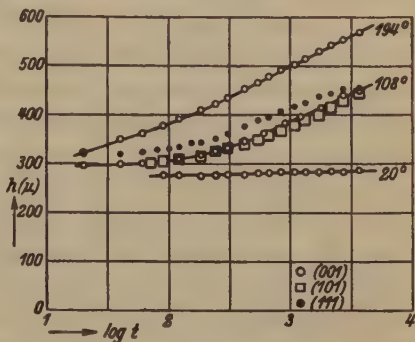


Fig. 5. Eindringtiefen bei Sylvin.

Es erschien im übrigen von Wichtigkeit, noch eine Kurve unter Verfolg einer zweiten Methode aufzunehmen. Der zeitliche Verlauf von h kann ja auch festgestellt werden bei Verwendung verschiedener Präparate, von denen jedes eine bestimmte Zeitlang belastet, aus dem Ofen genommen und hinsichtlich der Eindringtiefe gemessen wird. Es ist allerdings zu erwarten, daß dann die Schwankungen der Ergebnisse größer sind als beim durchlaufenden Versuch an einem einzigen Präparat. Die bei 108° gewonnene Kurve (vgl. Tab. V, a) stimmte befriedigend mit der nach der ersten Methode aufgefundenen überein.

Die allgemeine Form der Eindrücke war beim Sylvin die gleiche wie bei Steinsalz, doch erstreckten sich die Gebiete stärkster Aufwölbung beim erstgenannten Mineral über einen größeren Winkelbereich, so daß die Stellen fehlender, bzw. kleinster Erhebung nur wie Furchen erscheinen. Die Vermessung des Oberflächenniveaus (Tab. III) zeigte, daß auch bei (101) und (001) für $\varphi = 0^\circ$, d. h. in den Furchen, eine messbare Erhöhung

vorhanden ist¹⁾. Berechnet man, wie es bei Steinsalz geschah, die zu erwartende Erstreckung der Aufwölbungen nach außen, so erhält man einen ähnlichen Wert wie dort.

Tabelle III.

Aufwölbungen am Rande des Kegeleindrucks für Sylvin (108°).

φ	Aufwölbung	Eindruck-Radiusvektor	φ	Aufwölbung	Eindruck-Radiusvektor	φ	Aufwölbung	Eindruck-Radiusvektor
0°	14 μ	494 μ	0°	15,5 μ	461 μ	0°	18 μ	—
45	39	545	~45	33	509	60	31	—
—	—	—	90	20,5	492	—	—	—
0—360	26,5	520	0—360	25,5	493	0—360	24,5	509 μ
(001), Versuch Nr. 51			(101), Versuch Nr. 87			(111), Versuch Nr. 86		

Tabelle IV.

Kegeleindrücke an Sylvin.

	(001), 20°					(001), 108°			
Versuchs-Nr.	52	53	81	56 ²⁾	57 ²⁾	51	54	69	70
t (sec)	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600
h	281 μ	272	288	306	277	464	439	443	—
r	320 μ	316	325	356	324	518	496	509	516

	(101), 108°	(111), 108°	(001), 194°	(001), 320°
Versuchs-Nr.	87	71	86	79
t (sec)	3600	3600	3600	3600
h	445 μ	437	458	569
r	492 μ	496	509	634

Die Betrachtung an Präparaten im polarisierten Licht ergab, daß beim Sylvin ähnliche optische Anomalien um die Druckkrater entstehen wie bei Steinsalz, wobei die optische Wirkung sich im allgemeinen besonders kräftig erwies.

1) Daß die Schlitze eben waren, wurde nach dem Versuch dadurch festgestellt, daß die mikroskopische Einstellung auf die Oberfläche in zwei verschiedenen Abständen von der Eindruckfigur (im ungestörten Gebiete) vorgenommen wurde.

2) Kegel poliert und eingeölt.

V. Kegeldruckversuche an Pastillen.

Die erwähnte Gleichartigkeit des Eindruckvorganges auf (001), (101), (111) von Steinsalz, bzw. Sylvin, legte es nahe, polykristallines, ungeordnetes Material zum Vergleich mit Einkristallen zu untersuchen. Es war in Ansehung obiger Tatsache einerseits eine Ähnlichkeit der Kurven mit denen von Einkristallen zu erwarten, anderseits ließen die Zerkleinerung des Materiales und das damit verbundene Entstehen vieler Grenzflächen zwischen den Körnchen Verschiedenheiten vermuten.

Die zylindrisch gestalteten Pastillen von Steinsalz und Sylvin wurden aus sorgfältig zerriebenen und durch feinste Seidengaze gesiebttem Material in einer großen Presse mit Handbetrieb hergestellt; sie hatten einen Durchmesser von 1,4 cm und eine Höhe von 0,5 bis 1 cm; ihre beiden ebenen Grenzflächen waren angeschliffen. Da die Form der Pastillen somit geometrisch einfach war, konnte aus den Abmessungen und dem Gewicht ihre Dichte bestimmt werden; sie war stets nur um weniger als 1% niedriger als die von Einkristallen. Eine kristallographische Orientierung der Körnchen, also eine Gefügeregelung, wurde an den Präparaten im Röntgenogramm nicht beobachtet. Die Pastillen ruhten bis zum Versuchsbeginn meist einen bis wenige Tage. Die durch den starken Druck eventuell hervorgerufene plastische Verfestigung dürfte daher nach dem Ergebnis neuerer Arbeiten (6) verschwunden sein.

Die Ausmessung der Eindringtiefe geschah in der oben bereits geschilderten Weise durch Feststellung der Höhenunterschiede zwischen dem tiefsten Punkt des Druckkraters und dem Mittel aus vier Stellen der Oberfläche, 2 mm vom Rande entfernt, da wo das Rohr gesessen hatte. Zur Kontrolle diente bei Sylvin wieder eine Versuchsreihe ohne Porzellanrohr (Tab. V) unter verschiedener Dauer der Belastung, wobei h und r gemessen wurden. Die so erhaltene Kurve stimmte befriedigend mit den nach der sonst verwendeten Methode gewonnenen Linienzügen überein.

Tabelle V. Zwei Versuchsreihen ohne Porzellanrohr.

a) Sylvin (001), 108°.

Versuchs-Nr.	76	68	72	66	75	73	74	65	77	64	63	67	62	61
t (sec)	10	20	40	60	90	120	180	300	420	600	900	1200	1800	3600
h	285 μ	292	315	302	289	317	326	322	355	366	402	391	431	430
r	329 μ	334	343	356	340	360	373	384	402	417	435	432	475	479

b) Sylvin, Pastillen gesiebt, 108°.

Versuchs-Nr.	104	105	106	107	108	109	110	111	112	114	113	115
t (sec)	20	40	60	120	180	300	420	600	900	1800	2700	10800
h	292 μ	313	365	378	388	433	550	529	592	730	787	908
r	338 μ	349	380	393	397	444	510	490	510	637	641	—

Ein Vergleich mit den an Einkristallen erhaltenen Kurven zeigt eine Erhöhung der Plastizität bei Pastillen im Sinne der Fig. 6—8. Im übrigen ergab sich in eigenartigem Gegensatz zu dem Verhalten der Einkristalle, daß die Präparatoberfläche in der Nähe des Kegel-

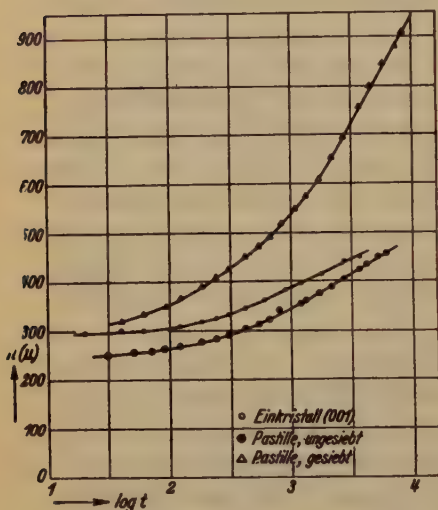


Fig. 6.

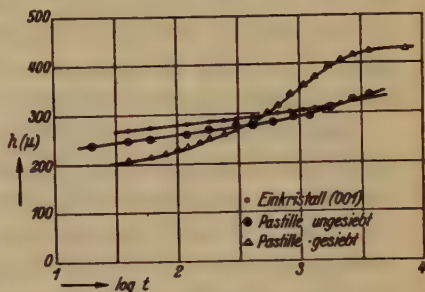


Fig. 7.

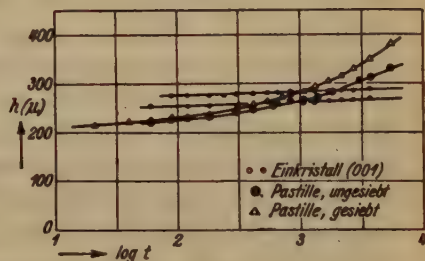


Fig. 8.

Fig. 6. Eindrucktiefen bei Pastillen und Einkristallen von Sylvine. 108° .

Fig. 7. Eindrucktiefen bei Pastillen und Einkristallen von Steinsalz. 108° .

Fig. 8. Eindrucktiefen bei Pastillen und Einkristallen von Sylvine. 20° .

eindruckes bis ungefähr zur Mitte der Pastillenradien ein wenig eingesunken war. Bei der geringsten angewandten Druckzeit von 20 sec (Versuchsreihe ohne Porzellanrohr, Tab. V, b), konnte diese Depression noch nicht wahrgenommen werden; sie machte aber bei Versuchsdauern von einer Stunde rund 20% der gesamten Eindrucktiefe aus¹⁾. Dementsprechend zeigte sich für geringe Druckdauern $r \gtrsim h$, entsprechend dem Befund bei Einkristallen, dagegen war bei den länger gedrückten Pastillen

1) Die Eindrucktiefe wurde von den ungestörten Randpartien der Pastillenoberfläche aus gemessen. Die Größe der Oberflächendepression läßt sich durch einen Vergleich von r und h unter Berücksichtigung der durchschnittlichen Differenz beider Größen bei Einkristallen abschätzen.

$r < h$ (Tab. V, VI). Doch konnte, selbst wenn man die Eindrucksradien dem Vergleich zugrundelegt, immer noch eine Erhöhung der Plastizität gegenüber Einkristallen festgestellt werden (vgl. Tab. VI und Tab. IV).

Tabelle VI.
Pastillenversuche bei Sylvin und Steinsalz.

	Sylvin, 108°							Sylvin, 20°				Steinsalz, 108°	
Vers.-Nr.	97	98	99	100	101	103	116	184	185	186	187	48	103 a
	unge- siebt	ung. Past.2	ung. Past.2	ung. Past.3	ung. Past.3	ges. Past.5	ges. Past.5	ges.	ges.	ung.	ung.	ung.	ges.
<i>t</i> (sec)	6000	3600	3600	3600	2730	25200	8300	3600	5400	6600	5400	3600	7200
<i>h</i>	457 μ	—	724	—	—	895	913	308	382	340	330	337	432
<i>r</i>	505 μ	571	624	470	457	628	722	342	373	373	356	342	365

Pastillen aus sehr gut zerkleinertem, aber nicht gesiebttem Material verhielten sich in erster Näherung wie die Einkristalle (vgl. Fig. 6, 7 und Tab. VI). Die Depression der Pastillenoberfläche war bei ihnen unbedeutend, woraus sich z. T. die kleineren Werte von h gegenüber den Pastillen geringerer Korngröße erklären. Andererseits wiesen auch manche Pastillen aus ungesiebttem Material die Depression um den Druckkrater herum auf. Bei Steinsalz (108°) fand sich der gleiche Einfluß der Korngröße auf die plastischen Eigenschaften der Pastillen wie bei Sylvin. Es ist dies aus Fig. 7 und Tabelle VI ersichtlich.

Die Pastillenversuche erweisen somit eine beachtliche Abhängigkeit der plastischen Eigenschaften des Materiales von seiner geschilderten Vorbehandlung. Entsprechend gelten die in der früheren Arbeit (4) gewonnenen Ergebnisse an Pastillen nicht allgemein.

Eine Beziehung der in Rede stehenden mechanischen Depression zu etwaigen strukturellen Verbandsänderungen der Körnchen durch Rekristallisation konnte bei angestellten röntgenographischen Erkundungen nicht wahrgenommen werden. Vielmehr dürfte die Erscheinung der Depression darauf zurückzuführen sein, daß der in die Pastille sich einsenkende Kegel das ihm preß anliegende Material seiner Umgebung ein wenig mit hinabzieht, was bei feinst gesiebten, durch den Druck bei der Pastillenherstellung innerlich wohl besonders innig verhakten Körnchenaggregaten plausibel ist. Hierbei spielt offenbar die Reibung zwischen Kegel und Substanz eine wichtige Rolle. Die verdrängte, sehr geringe Salzmasse, welche dem vom Kegel und der Depression eingenommenen Raum gleich kommt, fand dabei ihren Platz durch verdichtete Lagerung

der Pastillenteilchen und geringe Deformation des Probekörpers. Andeutungen einer Aufwölbung wurden bei einer besonders dicken Pastille gegenüber der Peripherie ihrer Oberfläche erkannt.

Einfluß der Belastung. Ein Versuch an Sylvin (004) mit einem Gewicht P_1 (2900 g) zeigte, daß die so erhaltene Kurve $h_1(\log t)$ durch eine Erhöhung um $\sqrt{\frac{P_1}{P}}$ aus den mit dem Gewicht P gewonnenen Kurven $h(\log t)$ abgeleitet werden kann. Der Druck pro Flächeneinheit hatte also für beide Versuche in jedem übereinstimmenden Zeitmoment dieselbe Größe. Dies besagt, daß das Kicksche Gesetz der proportionalen Widerstände in den engen, untersuchten Grenzen auch beim plastischen Eindruckvorgang gültig ist. Für ein größeres Druckintervall ließen sich Versuche nicht ausführen, da die Apparatur großen Belastungen nicht standhielt, und bei kleinen Drucken die Fehler (Reibung der beweglichen Teile gegenüber den Führungen, Spitzenabrundung des Kegels) zu sehr ins Gewicht fallen.

VI. Schneidenversuche an Steinsalz.

Das Einsinken eines Kegels von 90° Öffnungswinkel zeigt, wie erwähnt, auf der Würfel-, Rhombendodekaeder- und Oktaederfläche innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Verlauf. Es lag nahe, die hier waltenden Verhältnisse noch bei Verwendung einer Schneide mit einem Öffnungswinkel von 90° zu prüfen. Eine solche wurde auf die einzelnen Flächen von Steinsalz unter verschiedener Winkelorientierung (φ) aufgesetzt. Die Versuche geschahen bei Zimmertemperatur. Das Präparat lag auf einer Eisenplatte, die ihrerseits auf drei Schrauben als Füßen ruhte. Durch deren Betätigung wurde die Kristallfläche der Schneide parallel gestellt. Der Winkel φ bezieht sich nicht auf die Schneidenrichtung, sondern auf die Senkrechte hierzu; er wurde nach Augenmaß eingestellt. Die Schneide hatte die beträchtliche Länge von rund 2 cm; sie saß daher nur zu einem Teil auf der Kristallfläche auf. Die Länge (l) und Breite (a) der Eindruckfurche wurden mittels Okularmikrometers gemessen. Der erstere Wert war nötig, um den Druck P (g) pro mm Eindrucklänge zu berechnen. Er betrug zwischen 836 g und 1583 g und war bei jedem Versuch wegen der ungleichen Größe der Präparate ein anderer. Um die Resultate in

eine vergleichbare Form zu bringen, wurden die Größen $\frac{a}{l}$ berechnet.

Sie müssen bei Gültigkeit des Kickschen Gesetzes für eine Fläche und eine bestimmte Druckdauer konstant, d. h. unabhängig vom Druck pro

Längeneinheit sein, da dieses Gesetz, auf Schneidenversuche angewendet, ja besagt: $a \sim P/l$. Wie man aus Tab. VII ersieht, war die Konstanz von $\frac{a}{P/l}$ für je eine Fläche ziemlich angenähert erfüllt. Da bei niederen Temperaturen die durch die Schneidenabrundung hervorgerufenen Fehler sich verhältnismäßig stark bemerkbar machen, ist die Genauigkeit der Versuche zwar nicht groß, doch glaubten wir in Ansehung des vorliegenden prinzipiellen Interesses nicht auf die Wiedergabe verzichten zu sollen.

Die Versuche ergaben Mittelwerte $\frac{a}{P/l}$ ($0^\circ \leq \varphi < 360^\circ$), die für (001), (101), (111) nur innerhalb der Fehlergrenzen voneinander abweichen. Das Ergebnis steht somit nicht in Widerspruch zu der Gleichartigkeit des Fließverlaufes auf diesen Flächen bei Verwendung eines Kegels von 90° Öffnungswinkel.

Tabelle VII.
Schneidenversuche an Steinsalz.
a) Druckdauer 1 Minute.

Ver- suchs- Nr.	Fläche	φ	P (g)	l (mm)	$\frac{P}{l}$	a	$\frac{a}{P/l}$ ($\times 1000$)	
153	(001)	0°	4227	3,95	1070	56,2 μ	52,5	Mittel (001), $\frac{a}{P/l}$ ($0^\circ-360^\circ$) 52,25
154				3,92	1080	59,8	55,3	
165			5227	3,48	1500	77,3	51,5	
166				3,46	1510	76,5	50,7	
170			4227	3,06	1380	69,5	50,3	
171				3,03	1395	75,6	54,2	
Mittel			—	—	—	—	52,4	
167		45°	4227	2,67	1583	82,5	52,1	
155	(101)	0°	4227	4,27	990	43,9	44,4	Mittel (101), $\frac{a}{P/l}$ ($0^\circ-360^\circ$) 50,8
161			6227	4,39	1418	64,2	45,2	
Mittel			—	—	—	—	44,8	
163		45°	5227	3,60	1453	81,7	56,2	
181			4227	5,06	836	42,2	50,5	
182			5227	4,87	1073	59,8	55,7	
Mittel			—	—	—	—	54,1	
157		90°	4227	2,70	1567	81,6	52,1	
160				2,81	1505	72,0	47,8	
Mittel			—	—	—	—	50,0	
178	(111)	30°	5227	3,52	1485	74,7	50,3	Mittel (111), $\frac{a}{P/l}$ ($0^\circ-360^\circ$) 48,8
175		$\begin{cases} 0^\circ \\ 60^\circ \end{cases}$	4227	4,00	1058	50,1	47,3	

Tabelle VII (Fortsetzung).
b) Druckdauer 60 Minuten.

Ver- suchs- Nr.	Fläche	φ	P (g)	l (mm)	$\frac{P}{l}$	a	$\frac{a}{P}$ $\frac{1}{l}$ ($\times 1000$)	
172	(001)	0°	4227	3,09	1368	88,7 μ	64,8	Mittel (001), $\frac{a}{P}$ (0°—360°) 64,65
173				3,09	1368	87,9	64,3	
Mittel			—	—	—	—	64,6	
168		45°	4227	2,76	1532	96,6	63,0	
169				2,73	1550	102,8	66,3	
Mittel			—	—	—	—	64,7	
156	(101)	0°	4227	4,13	1022	58,0	56,8	Mittel (101), $\frac{a}{P}$ (0°—360°) 65,25
(162)			6227	4,08	1527	95,0	62,2	
Mittel			—	—	—	—	56,8	
164		45°	5227	3,82	1368	97,5	71,3	
183			4227	3,95	1070	73,8	68,9	
Mittel			—	—	—	—	70,1	
158		90°	4227	2,76	1532	95,8	62,5	Mittel (111), $\frac{a}{P}$ (0°—360°) 61,5
159				2,81	1505	98,4	65,4	
Mittel			—	—	—	—	64,0	
179	(111)	30°	5227	3,19	1640	101,0	61,6	
180			4227	2,86	1430	94,0	63,5	
Mittel			—	—	—	—	62,6	
176		$\begin{cases} 0^\circ \\ 60^\circ \end{cases}$	4227	3,27	1293	78,2	60,4	

Die Einzelwerte $\frac{a}{P/l}$ für die verschiedenen Winkel und verschiedenen Flächen weichen, wie zu erwarten war, voneinander ab. Die Abweichungen betragen indes nur bis zu rund 10%.

VII. Berechnung der in den Rhombendodekaedergleitsystemen auftretenden Schubspannungen.

Die Berechnung der relativen Schubspannungen S_{ik} wurde nach der Formel $S_{ik} = \cos \varrho_i \cos \lambda_k$ (7, 8) vorgenommen, wobei ϱ_i , bzw. λ_k ($i = 1, 2, \dots, 6$; $k = 1, 2, \dots, 6$) = Winkel zwischen Druckrichtung und Normale der Gleitfläche, bzw. Gleitrichtung. Die angelegte Druckspannung ist = 1 gesetzt. Da für die allein in Betracht gezogene Translation nach dem Rhombendodekaeder aus geometrischen Gründen $\cos \varrho$ und $\cos \lambda$ ihre Bedeutung vertauschen können (8), so wirkt stets in mindestens zwei Systemen die gleiche Schubkomponente. Man kann also bei der Berechnung der Schubspannungen für die sechs möglichen Gleitsysteme

die durch Vertauschung von eckiger und runder Klammer der Symbole auseinander hervorgehenden zusammenfassen und sich auf folgende Fälle beschränken. Die Klammern sind der Symmetrie halber weggelassen.

Fall 1: $110, \bar{1}\bar{1}0$

„ 2: $011, 0\bar{1}\bar{1}$

„ 3: $101, 10\bar{1}$.

Der Berechnung wurde die idealisierte Annahme zugrunde gelegt, daß der Kegel (mit dem Öffnungswinkel von 90°) nur normal zu seiner Oberfläche Kräfte auf den Kristall überträgt¹⁾. Die dadurch in den Gleitsystemen ausgelösten Schubspannungen wurden für verschiedene Stellen der Kegeloberfläche berechnet. (Die Bedeutung von φ ist aus Fig. 4. zu ersehen.) Die Formeln für beliebige Kegel (halber Öffnungswinkel κ) lauten:

Kegel auf (001):

$$110, \bar{1}\bar{1}0 : S = \cos^2 \kappa \cos(\varphi + 45^\circ) \cos(\varphi - 45^\circ),$$

$$011, 0\bar{1}\bar{1} : S = -\frac{1}{2} \cos^2 \kappa \sin^2 \varphi + \frac{1}{2} \sin^2 \kappa,$$

$$101, 10\bar{1} : S = \frac{1}{2} \cos^2 \kappa \cos^2 \varphi - \frac{1}{2} \sin^2 \kappa.$$

Kegel auf (101):

$$110, \bar{1}\bar{1}0 : S = \frac{1}{4} [\sin \kappa - \sqrt{3} \cos \kappa \cos(\varphi - 54^\circ 44')] \\ [\sin \kappa - \sqrt{3} \cos \kappa \cos(\varphi + 54^\circ 44')],$$

$$011, 0\bar{1}\bar{1} : S = \frac{1}{4} [\sin \kappa + \sqrt{3} \cos \kappa \cos(\varphi + 54^\circ 44')] \\ [\sin \kappa + \sqrt{3} \cos \kappa \cos(\varphi - 54^\circ 44')],$$

$$101, 10\bar{1} : S = -\frac{1}{2} \sin 2\kappa \cos \varphi.$$

Kegel auf (111):

$$110, \bar{1}\bar{1}0 : S = [-\sin 54^\circ 44' \sin \kappa + \cos 54^\circ 44' \cos \kappa \cos(\varphi - 60^\circ)] \cos \kappa \\ \cos(\varphi + 30^\circ),$$

$$011, 0\bar{1}\bar{1} : S = [\sin 54^\circ 44' \sin \kappa + \cos 54^\circ 44' \cos \kappa \cos \varphi] \cos \kappa \sin \varphi,$$

$$101, 10\bar{1} : S = [-\sin 54^\circ 44' \sin \kappa + \cos 54^\circ 44' \cos \kappa \cos(\varphi + 60^\circ)] \\ \cos \kappa \cos(\varphi - 30^\circ).$$

In Tabelle VIII sind die so berechneten Schubspannungen für einzelne, infolge ihrer Beziehung zu der Form der Eindrücke interessierende Stellen der Kegeloberfläche zusammengestellt. Graphische Darlegungen bieten die Figuren 9a, b, c dar. Man findet, daß die Schubspannungen maximale Werte für $\varphi = 0^\circ$, bzw. $\varphi = 0^\circ$, bzw. $\varphi = 60^\circ$ erreichen.

1) Ein Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit des Kegels (unpoliert, bzw. poliert, bzw. poliert und eingeölt) auf den Verlauf des Fließvorganges trat nicht heraus.

Tabelle VIII. Relative Schubspannungen in den Rhombendodekaedergleitsystemen, erzeugt durch Drucke normal zu verschiedenen Stellen der Kegeloberfläche ($\alpha = 45^\circ$).

φ	110,110	011,011	101,101	φ	110,110	011,011	101,101	φ	110,110	011,011	101,101
0°	0,250	0,250	0	0°	0	0,500	-0,500	0°	-0,228	0	-0,228
—	—	—	—	45°	-0,114	0,239	-0,354	30°	-0,079	0,329	-0,408
45°	0	0,125	-0,125	90°	-0,125	-0,125	0	60°	0	0,478	-0,478
Kegel auf (001)			Kegel auf (101)			Kegel auf (111)					

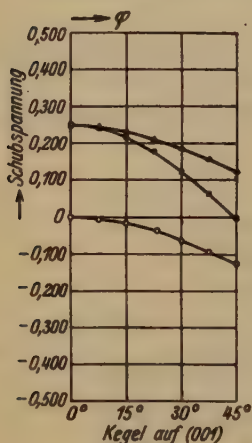


Fig. 9a.

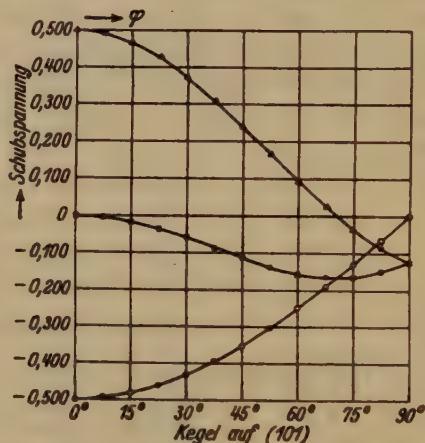


Fig. 9b.

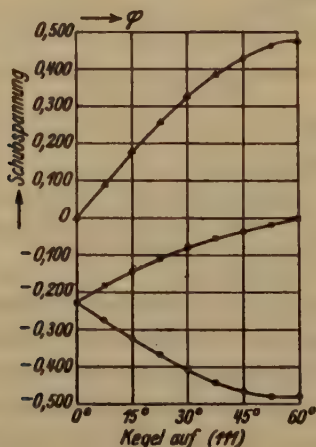


Fig. 9c.

Fig. 9. a, b, c: Azimutale Verteilung der relativen Schubspannungen in den Rhombendodekaedergleitsystemen (berechnet).

□ : 110, 110; Δ : 011, 011; ○ : 101, 101.

Für die Würfel- und Oktaederfläche fallen diese Richtungen, die sich tetragyrisch, bzw. trigyrisch wiederholen, mit den Stellen geringster Doppelbrechung (zwischen den Sprüngen) der Kristallfläche zusammen, was plausibel erscheint. Auf der Rhombendodekaederfläche liegen zwischen den Sprüngen die Richtungen größter und kleinster Schubspannungen ($\varphi = 0^\circ$, bzw. $\varphi = 90^\circ$), beide digyrisch wiederholt.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung betraf eine Messung der Plastizität von Steinsalz und Sylvin bei Temperaturen zwischen 20° und 320° C, zunächst mittels der Ludwikschen Kegeldruckprobe. Der Eindruckradius (r) und die Eindringtiefe (h) wurden für verschiedene Druckdauer ermittelt, ferner der zeitliche Verlauf der Eindringtiefe unmittelbar mikroskopisch verfolgt.

Die Kurven h ($\log t$) sind für ein größeres Zeitintervall ungefähr geradlinig; sie verlaufen mit steigender Temperatur steiler gegen die Abszissenachse und mit zunehmenden Abschnitten auf der Ordinatenachse.

Würfel-, Rhombendodekaeder-, Oktaederfläche liefern übereinstimmende Kurven.

Bei Sylvin ergaben sich zum Zeichen größerer Plastizität bedeutendere Eindringtiefen als bei Steinsalz.

Mittels Pastillen, die aus gut zerkleinertem, aber ungesiebttem Material gepreßt waren, wurden Kurven erzielt, die sich in erster Näherung mit den an Einkristallen gewonnenen vergleichen lassen.

Bei den aus gesiebttem Material gepressten Pastillen findet man bei längerer Druckdauer fast die doppelten Werte der Eindringtiefe, also höhere Plastizität und als Zeichen der Einwirkung des Gefüges eine Einsenkung der Pastillenoberfläche rund um den Druckkrater.

In der Umgebung des Eindrucktrichters wird zwischen gekreuzten Nicols ein bleibendes Spannungsfeld beobachtet, das der kristallographischen Symmetrie entspricht. Der Rand der Eindruckfiguren für Einkristalle weicht infolge verschieden starker Aufwölbung der Umgebung unter Wahrung der kristallographischen Symmetrie der betreffenden Flächen von der Kreisform ab. Die Höhe der Aufwölbungen wurde gemessen. Das Volumen des aufgewölbten entspricht dem des verdrängten Materials.

Es wurden die in den Rhombendodekaedergleitsystemen ausgelösten relativen Schubspannungen für verschiedene Stellen der Oberfläche des Kegels und für den Idealfall seiner reibungsfreien Bewegung berechnet.

Wenn man belastete Schneiden auf die einzelnen Kristallflächen unter verschiedenen Winkeln zu den Kanten aufsetzt, so erhält man für eine Fläche, Schneidenrichtung und für eine bestimmte Druckdauer im untersuchten Druckintervall konstante Werte $\frac{a}{P} \cdot \frac{1}{l}$.

Das Kicksche Gesetz der proportionalen Widerstände wurde also in dem engen untersuchten Intervall gültig befunden.

Das Mittel der Beobachtungen unter Einbeziehung aller Schneidenrichtungen (φ zwischen 0° und 360°) ist für (001), (101), (111) das gleiche.

Den Herren Prof. Scheumann und Prof. Schiebold sei für ihr freundliches Interesse an der Arbeit gedankt, der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft für die gütige Bereitstellung von Mitteln.

Literatur.

1. F. Rinne und W. Riezler, Z. Physik 63, 752. 1930.
2. P. Ludwik, Ein neues Verfahren zur Härtebestimmung von Materialien. Berlin 1908.
3. Fr. Kick, Das Gesetz der proportionalen Widerstände und seine Anwendungen. Leipzig 1835.
4. A. Joffé, Z. Physik 22, 286. 1924.
A. Joffé und M. Lewitsky, Z. Physik 31, 576. 1925.
5. F. Rinne, Z. Metallkde. 18, 41. 1926.
6. W. D. Kusnetzow und W. A. Sementzow, Z. Krist. 78, 433. 1931.
7. E. Schmid, Z. Metallkde. 19, 164. 1927.
8. E. Schmid und O. Vaupel, Z. Physik 56, 308. 1929.
9. R. Gross, Z. Metallkde. 16, 18. 1924.
10. W. Obreimow und L. W. Schubnikow, Z. Physik 41, 907. 1927.
11. W. Ewald und M. Polanyi, Z. Physik 28, 29. 1924.
W. Ewald und M. Polanyi, Z. Physik. 31, 139. 1925.

Eingegangen den 1. Mai 1932.

The Crystal Structure of Kaolinite.

By

John W. Gruner (Minneapolis, Minn.).

(With 5 figures.)

Introduction.

There has been much confusion regarding the minerals of the kaolin group until recently. The excellent investigations of Ross and Kerr¹⁾ have shown that kaolinite, dickite and nacrite are three distinct minerals of the group. Each one has besides other physical differences a distinctive X-ray pattern of its own though chemically they have the same formula $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$ or written as structural formula $(OH)_4 Al_2 Si_2 O_5$.

The present investigation was based on two suggestions. Hendricks²⁾ stated that data obtained from an oscillation spectrogram leads to a spacing of about 7.4 Å of planes parallel to the basal cleavage in anauxite a variety of kaolinite. Pauling³⁾ in his paper on the structure of chlorites had suggested that the layer lattices of kaolin minerals are very similar to the micas and chlorites.

Since it is very doubtful that kaolinite crystals of sufficient size and perfection suitable for single crystal spectrograms will ever be found all the work was based on data from powder diagrams. The writer is greatly indebted to Dr. Paul F. Kerr, Columbia University, for very excellent kaolinite and to Dr. Victor Allen, University of St. Louis for anauxite.

X-ray data.

The kaolinite used comes from a subway tunnel at Brooklyn, N. Y., and Kerr⁴⁾ gives its chemical composition and properties as follows:

1) C. S. Ross and P. F. Kerr, Kaolin min., U. S. Geol. Surv., Prof. Paper 165 E, 151—180. 1931.

2) S. B. Hendricks, Diffraction of X-radiation from some crystalline aggregates. Z. Krist. 71, 273. 1929.

3) Linus Pauling, The structure of the chlorites. Proc. Nat. Acad. Sci. 16, 578. 1930.

4) P. F. Kerr, Kaolinite from a Brooklyn subway tunnel, Am. Min. 15, 153—154, 1930.

SiO_2	45.73
Al_2O_3	38.37
TiO_2	1.35
Fe_2O_3	.40
CaO	.56
SO_3	.16
$H_2O + 110^\circ$	13.19
$H_2O - 110^\circ$.50
<hr/>	
Total	100.26

Variation of indices of refraction between $N_\alpha = 1.556 \pm .002$ and $N_\gamma = 1.564 \pm .002$. Double refraction 0.006. Optically negative. Acute bisectrix nearly perpendicular to perfect cleavage.

This sample was so fine grained that it needed no previous powdering. It was mounted with collodion on silk thread. The mounted samples were 0.6 to 0.7 mm. thick. The circular camera used had a radius of 57.3 mm. A goniometer head was used for centering the sample. Cu radiation ($K_\alpha = 1.537 \text{ \AA}$) without filter was used. Exposure time at 25 kV and 32 mA with a Müller structure tube were about $3\frac{1}{2}$ hours. One sample was corrected against Iceland spar in a camera with a radius of 8 inches. The lines below $d = 2.81 \text{ \AA}$ needed practically no correction. A comparison with kaolinite diagrams of other investigators shows a greater number of lines for the present sample. Table I. This may be due to an optimum in the grain size of this kaolinite. If the grains

Table I.
Powder diagram of kaolinite from Brooklyn, N. Y.
 $CuK_\alpha = 1.537 \text{ \AA}$. Radius of camera 57.3 mm.

No.	Film mm	Θ	d in \AA	I	d Corrected against Iceland spar.	Indices
1	11.3	$5^\circ 39'$	7.06	5		002 β
2	12.5	6 15	7.06	10		002
3	20.5	10 15	4.32	6	4.39	110, 11 $\bar{1}$
4	21.4	10 42	4.14	3	4.21	021
5	22.4	11 12	3.96	4	4.02	11 $\bar{2}$, 004 β , 111
6	23.9	11 57	3.71	4	3.76	022
7	25.10	12 33	3.54	10	3.57	004
8	26.70	13 21	3.33	0.5—1 indistinct	3.35	11 $\bar{3}$ (and 101 of quartz)
9	28.95	14 28	3.07	very indistinct	3.08	113
10	31.75	15 52	2.817	1	2.824	130 β , 114 β
11	32.40	16 12	2.755	1	2.760	13 $\bar{2}$ β

Table I (continuation).

No.	Film mm	Θ	d in Å	I	d Corrected against Iceland spar.	Indices
12	35.00	17 30	2.556	5} several		114, 130, 132 β
13	35.95	17 58	2.491	5} lines		202, 132
14	37.80	18 54	2.373	2		006
15	38.35	19 10	2.341	8		132
16	39.55	19 46	2.272	5		204
17	40.90	20 27	2.200	0.5		222 (or β of 134)
18	45.60	22 48	1.983	4		134
19	46.95	23 28	1.930	1		206, 204
20	47.9	23 57	1.893	1		044
21	49.40	24 42	1.839	2		136, 136 β
22	51.00	25 30	1.785	1		008
23	55.25	27 37	1.658	7} several		136, 240, 060 β , 332 β
24	57.05	28 31	1.610	4} lines		208, 314
25	58.00	29 00	1.585	1		244, 242
26	60.05	30 01	1.536	3 double line		138, 312
27	62.30	31 09	1.486	8		060, 332
28	63.95	31 58	1.452	2 double line		062, 330
29	65.00	32 30	1.430	1 double line		334, 0010
30	67.2	33 36	1.389	0.5		048
31	68.2	34 06	1.371	0.5		064
32	70.0	35 00	1.340	3		208, 2010, 336
33	72.10	36 03	1.306	4		1310
34	73.5	36 45	1.284	3		
35	74.9	37 27	1.264	1		
36	76.95	38 28	1.235	3 double line		
37	80.30	40 09	1.192	2 double line		
38	82.35	41 10	1.167	0.5		
39	86.70	43 12	1.123	0.5		
40	87.30	43 39	1.113	0.5		
41	90.70	45 21	1.080	1		
42	95.00	47 30	1.042	0.5		
43	98.6	49 18	1.013	0.5		
44	104.3	52 09	0.973	1		

are too small the lines are, of course, indistinct and less intense. An extreme case is the almost amorphous halloysite. In table I the halfdistances which were measured between corresponding lines on opposite sides of the primary beam are recorded. The thickness of the specimen was first subtracted.

At $d = 3.35$ Å a very broad indistinct line appears. It seems to obscure a kaolinite line at about 3.51 Å. The most intense line of quartz

(101) would occur at 3.32 \AA and it is thought that this broad line belongs to extremely finely divided quartz present as impurity in the kaolinite.

Interpretation of data.

If kaolinite is built of sheets of SiO_4 groups arranged in the hexagonal pattern as in mica its ions in each sheet should have a plan view as shown in fig. 1. A layer of $\text{Al}(\text{OH})_3$ would be attached to each SiO_4 sheet as shown in fig. 1 and 2 according to Pauling¹). These sheets

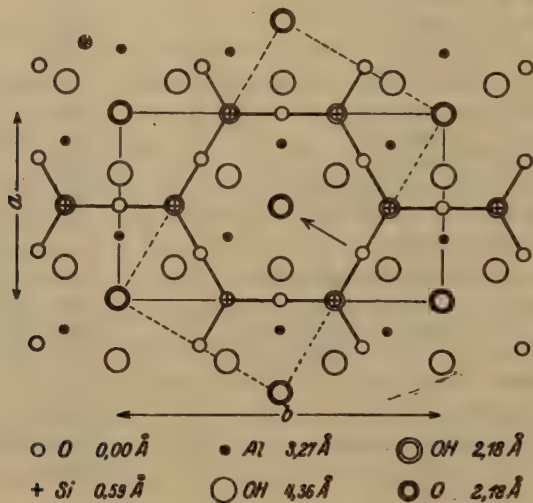


Fig. 1. Sheet of $2 [(\text{OH})_4\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ proposed by Pauling. Heights of atomic positions may vary slightly.

are base centered. The whole monoclinic lattice built of these sheets must be base centered, therefore. The only space groups that need to be considered are C_s^3 , C_s^4 , C_{2h}^3 , and C_{2h}^6 . In all of them planes with $h + k = \text{odd}$ will be missing. In C_s^4 and C_{2h}^6 planes with $h + l = \text{odd}$ and 001 planes with $l = \text{odd}$ will also be absent.

The size of the base of the unit cell should be very similar to mica and chlorite. If reflections of the 010 planes could be found on the film it should be easy to determine the length of b_0 . In Fig. 1 it can be seen that the sixth order of (010) must be a very strong reflection, while (040) should be weak. A very strong line is found at $d = 1.483 \text{ \AA}$. Incidentally this line is found in approximately the same position in all

1) Op. cit.

micas and similar structures. The distance b_0 is, therefore, close to 8.90 Å. It does not exceed 8.94 Å. The value 8.90 Å is used throughout this paper. If the SiO_4 network is hexagonal the length of a_0 should be 5.138 Å. Values approximating this length were obtained from (400) and (200). They could not be measured accurately on account of overlapping of several lines in these regions.

The height of the unit cell normal to the base was given by Hendricks¹⁾ and Pauling²⁾ as approximating 7.10 Å. Good reflections occur at 7.14 Å, 3.57 Å and 2.38 Å. The first one could not be explained by any other plane than (001) or a higher order. Computations show that the planes at 7.14 Å and 3.57 Å must reflect strongly regardless of the kind of "stacking" of the sheets. The β angle of these monoclinic sheet structures depends on the shift of one sheet over the other in the direction of the a axis.

The β angle of kaolinite is not known. For dickite it is given as $96^\circ 49'$. If dickite is made up of sheets of the same dimensions as those of kaolinite it happens that this angle would correspond almost exactly ($96^\circ 50' 15''$) to a shift of one layer over the other of one sixth of a_0 along the a axis. The same shift of $\frac{\pi}{3}$ along the a axis was also found for mica³⁾.

This shift was tried on kaolinite for all possible combinations of stacking. It was not the correct one though it was noticed that a shift of $\frac{\pi}{2}$ along the a axis produced good agreement with the lines of the spectrogram for two superpositions of sheets (fig. 5). The angle β would be $100^\circ 12'$ for this shift. This angle has been used for all calculations given though a larger angle of 101° to $101^\circ 15'$ would have given just as consistent or slightly better results.

The d values for all possible planes down to $d = 1.30$ Å have been tabulated in table II. The dimensions of the unit cell assumed are $a_0 = 5.138$ Å, $b_0 = 8.90$ Å, $c_0 = 14.506$ Å, $\beta = 100^\circ 12'$. Such a unit cell containing 4 molecules of $(\text{OH})_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ has a theoretical density of 2.609. This value is in close agreement with measured densities of kaolinites.

Arrangements of tetrahedral sheets.

Tetrahedral sheets with the formula of kaolinite could be stacked in three different ways as shown in figures 2 to 4.

1) Op. cit. 2) Op. cit.

3) W. W. Jackson and J. West, The crystal structure of muscovite- $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Z. Krist. **76**, 221. 1931.

Table II.

Theoretical and observed intensities for 2 molecules of kaolinite. In comparing results allowance should be made for the glancing angle.

Indices	C_s^4			Observed Intensities	C_s^3	
	d Å	Theor. Position A	Intensities Position B		Theoretical Intensities	Indices
002	7.140	44+	44+	10	44+	001
020	4.450	12	0.2		53	020
110	4.397	45	21	6	62	110
111	4.397	6	27		0	
021	4.248	9	30	3	0	
111	4.031	9	27	4	0	
112	4.031	51	33		21	111
022	3.776	50	34	4	13	021
004	3.570	77	77	10	77	002
112	3.510	22	9	1	50	111
113	3.510	7	21		0	
023	3.250	6	17		0	
113	3.007	5	14	very faint	0	
114	3.007	3	0.7		47	112
024	2.784	14	7		30	022
114	2.582	23	18	5	3	112
115	2.582	5	10		0	
130	2.559	20	20		34	130
131	2.559	0	0		0	
200	2.528	8	8		23	200
202	2.528	29	29	5	29	201
131	2.480	0	0		0	
132	2.480	55	55		51	131
025	2.403	2	8		0	
006	2.38	26	26	2	26	003
132	2.343	190	190	8	194	131
133	2.343	0	0		0	
202	2.261	8	8		8	201
204	2.261	87	87	4	86	202
115	2.242	4	7		0	
116	2.242	17	15		6	113
040	2.225	4	5		0.4	040
221	2.225	4	2		0	
220	2.200	2	4		13	220
222	2.200	8	10	0.5	0.4	221
041	2.198	4	2		0	
133	2.174	0	0		0	

Table II (continuation).

Indices	C_s^4			Observed Intensities	C_s^3	
	d Å	Theor. Position A	Intensities Position B		Theoretical Intensities	Indices
134	2.174	7	7		8	132
042	2.124	1	2		18	041
221	2.124	4	4		0	
223	2.124	4	3		0	
026	2.098	7	6		14	023
043	2.015	4	6		0	
222	2.015	14	12		5	221
224	2.015	2	2	4	24	222
134	1.997	61	61		61	132
135	1.997	0	0		0	
116	1.969	2	1		19	113
117	1.969	4	5		0	
204	1.910	17	17		17	202
206	1.910	27	27	1	26	203
223	1.892	3	7		0	
225	1.892	4	7		0	
044	1.888	18	16	1	2	042
027	1.854	3	4		0	
135	1.826	0	0		0	
136	1.826	22	22	2	19	133
008	1.785	11	11	1	11	004
045	1.755	3	9		0	
224	1.755	7	1		30	222
226	1.755	18	14		3	223
117	1.750	3	3		0	
118	1.750	4	4		11	114
241	1.682	3	8		0	
150	1.679	11	6		16	150
151	1.679	3	7		0	
311	1.679	3	8		0	
312	1.678	6	2		26	311
240	1.670	18	13		0.7	240
242	1.670	7	2		12	241
136	1.669	119	119	7	116	133
137	1.669	0	0		0	
151	1.656	3	8		0	
152	1.656	15	11		0.4	151
028	1.656	8	9		0.5	024
310	1.656	13	8		10	310
313	1.656	3	8		0	
241	1.637	3	7		0	

Table II (continuation).

Indices	C_s^4			Observed Intensities	C_s^3	
	d	Theor. Position	Intensities Position		Theoretical Intensities	Indices
	Å	A	B			
243	1.637	3	7		0	
046	1.625	7	0.1		23	043
225	1.625	3	11		0	
227	1.625	3	9		0	
152	1.613	7	4		19	151
153	1.613	3	7		0	
311	1.613	3	7		0	
314	1.613	16	13		1	312
206	1.597	14	14		14	203
208	1.597	51	51	3	51	204
242	1.585	5	0.5		23	241
244	1.585	10	7	0.5	7	242
118	1.571	5	6		3	114
119	1.571	3	2		0	
153	1.555	3	6		0	
154	1.555	3	0.5		23	152
312	1.555	10	8		8	311
315	1.555	3	6		0	
137	1.530	0	0		0	
138	1.530	74	74	3	80	134
243	1.521	3	5		0	
047	1.504	3	10		0	
226	1.503	7	16		5	223
228	1.503	11	3		27	224
029	1.494	3	2		0	
154	1.486	12	10		0.5	152
155	1.486	3	5		0	
313	1.486	3	2		0	
316	1.486	4	1		19	313
060	1.483	81	81	8	81	060
331	1.482	0	0		0	
332	1.481	147	145		148	331
061	1.475	0	0		0	
330	1.465	70	86	2	83	330
333	1.465	0	0		0	
062	1.462	33	32		13	061
244	1.449	8	7		5	242
246	1.449	9	8		5	243
331	1.435	0	0		0	
334	1.435	8	8		7	332
0010	1.428	20	20	1	20	005

Table II (continuation).

Indices	C_s^4			Observed Intensities	C_s^3	
	d Å	Theor. Position A	Intensities Position B		Theoretical Intensities	Indices
119	1.424	2	1		0	
11 $\bar{1}$ 0	1.424	2	3		2	11 $\bar{5}$
063	1.416	0	0		0	
155	1.412	3	3		0	
15 $\bar{5}$	1.412	10	9		9	153
314	1.411	2	1		17	312
31 $\bar{7}$	1.411	3	4		0	
138	1.406	14	14		24	134
13 $\bar{8}$	1.406	0	0		0	
332	1.394	6	6		8	331
33 $\bar{5}$	1.394	0	0		0	
048	1.392	23	13		7	044
227	1.392	3	12	0.5	0	
22 $\bar{9}$	1.392	3	17		0	
245	1.373	3	3		0	
24 $\bar{7}$	1.373	3	3		0	
064	1.370	10	14	0.5	14	062
0210	1.359	0.3	1		9	025
208	1.350	85	85		86	204
20 $\bar{1}$ 0	1.350	17	17	3	13	20 $\bar{5}$
333	1.344	0	0		0	
33 $\bar{6}$	1.344	15	20		16	333
156	1.335	5	2		14	153
15 $\bar{7}$	1.335	2	3		0	
315	1.335	2	3		0	
31 $\bar{8}$	1.335	4	5		9	314
065	1.316	0	0		0	
13 $\bar{1}$ 0	1.297	138	138	4	146	135

1. All SiO_4 tetrahedra could point in the same direction (fig. 2) leading to space groups C_s^3 and C_s^4 .

2. Tetrahedra in adjacent sheets could point in opposite directions giving space groups C_{2h}^3 and C_{2h}^6 (fig. 3).

3. Units of $(OH)_2Al_2Si_4O_{10}$ (pyrophyllite units) could alternate with $(OH)_6Al_2$ (gibbsite units) as found for the chlorites by Pauling resulting in space groups C_{2h}^3 and C_{2h}^6 (fig. 4).

The third combination is not possible according to the powder diagram, for (003) at $d = 4.760$ Å and (005) at $d = 2.856$ Å, are absent though theoretically they would reflect very strongly as they do in chlorite.

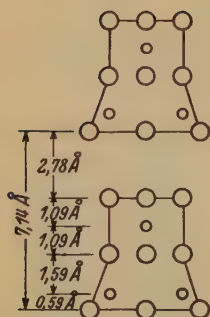


Fig. 2.

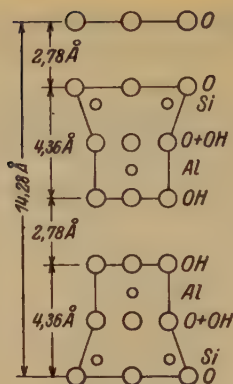


Fig. 3.

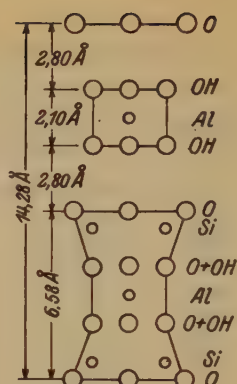


Fig. 4.

Fig. 2—4. Possible „stacking,, of sheets of minerals with the formula $(OH)_4Al_2Si_2O_5$.

Neither is it likely that neutral sheets, as they would have to be for kaolinite, would alternate in this manner. In chlorite these sheets carry opposite charges.

The second possibility has been completely investigated for space group C_{2h}^3 for which the unit cell would be about 14.5 Å high. The layers would be in pairs facing each other. Shifting of one layer over the adjacent could be either in the + or — direction of the a axis. These shifts have been tried to β angles as large as 105° . The theoretical reflections do not at all agree with the powder diagrams.

The space group C_{2h}^6 was almost completely investigated. Its unit cell would be 29.0 Å high and would consist of two pairs of sheets. In each pair the tetrahedra would face each other. About 250 possible planes occur between $d = 14.28$ Å and $d = 1.30$ Å. A number of strong theoretical reflections for each of the six positions investigated occur at distances where none are found in the films and vice versa.

Pauling¹⁾ on theoretical grounds suggested that kaolinite is hemihedral. The dimensions of a gibbsite layer and a sheet of SiO_4 groups are so similar that the two could be superimposed without causing much warping due to uneven distribution of atomic forces. The writer would like to point out that kaolinite crystals are commonly vermicular as shown by Ross and Kerr²⁾ and others. This fact indicates that adjoining layers of two sheets consisting of OH radicals and O ions respectively are not completely balanced. The resultant strain might

1) Op. cit.

2) Op. cit.

also explain why kaolinite crystals never grow beyond their minute dimensions.

There remain for investigation space groups C_s^3 and C_s^4 . C_s^3 has an ordinary plane of symmetry and a height of 7.25 Å. Its atomic distribution for one unit cell is shown by the dotted outline in fig. 1. The sheet above the one shown could be displaced either in the direction of the arrow or in the opposite direction. No agreement whatever is possible in the latter case. A shift of $\frac{\pi}{2}$ in the direction of the arrow ($\beta = 100^\circ 12'$) produces theoretical intensities recorded in column 6 of table II. The corresponding indices are given in column 7.

The intensities were computed with the structure factor formula $I' \propto j(F')^2 \propto j(A^2 + B^2)^1$. F values were taken from Wyckoff's table¹. $j = 1$ for $00l$, $h00$, $0k0$, $h0l$, $h0\bar{l}$ and $j = 2$ for all the other planes. No allowance was made for the glancing angles.

The I' values for the sake of simplicity were divided by the arbitrary divisor 100 and rounded off to the nearest whole number.

A comparison of theoretical and observed values (column 5) shows close agreement except for 111, 11 $\bar{2}$, 021, 041, 113, 222 and 22 $\bar{4}$. There exists no plane in this space group corresponding to the reflection $d = 4.21$ Å in the film. While kaolinite, therefore, cannot be in C_s^3 , the data have been included because further studies on other members of the kaolin family might have need for them.

The space group C_s^4 contains only glide planes. They lie in the plane of the a and c axes (Niggli's orientation). Gliding is in the direction of the c axis for the principal planes. The height of the unit cell is two sheets (14.5 Å). All sheets face in the same direction, but the ordinary planes of symmetry of the individual sheets make angles of 120° with one another as indicated by the directions of the arrows in fig. 5. Displacement of the sheets with respect to one another is along the b and the a axes. Theoretically any magnitude of shift parallel b is possible. The observed reflections, however, at $d = 1.483$ Å and others limit the shifts to intervals of $\frac{\pi}{3}$, $\frac{2\pi}{3}$, π and $\frac{4\pi}{3}$. At each of these positions a shift parallel the a axis in either direction must be tried. All of these possibilities were investigated thoroughly. For two positions almost equally good agreement was found. All the others were quite impossible. The

1) R. W. G. Wyckoff, The structure of crystals, New York, 2nd Edition, 1934, p. 95 and p. 400.

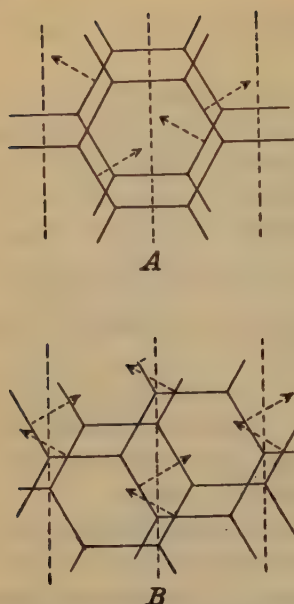


Fig. 5. The two possible shifts of sheets in the kaolinite structure. Dotted lines are glide planes of C_2 . Arrows indicate planes of symmetry in individual sheets.

two positions are shown diagrammatically in fig. 5 *A* and *B*. The atomic coordinates for them are given in table III. The coordinates x and z (in degrees) parallel a and c are identical for positions *A* and *B*. For the y coordinates two columns are necessary for the two positions. The origin in each case lies in the principal glide plane.

The theoretical intensities of the planes are recorded in columns 3 and 4 of table II. For both positions the following groups of planes give especially strong and equal reflections:

$13\bar{2}$, 132 , 134 , $13\bar{6}$, 136 , $13\bar{8}$, $131\bar{0}$,
 $20\bar{2}$, $20\bar{4}$, $20\bar{6}$, $20\bar{8}$, 208 ,
 330 , $33\bar{2}$, 060 .

The coincidence of the two strong reflections $33\bar{2}$ and 060 at 1.483 \AA is especially noteworthy as it explains the very heavy line in the films.

Table III.

Atomic coordinates for C_2^4 . Four equivalent atoms for each position.

Atom	x	y		z
		Shift A	Shift B	
Al_1	90°	0°	-60°	0°
Al_2	90	120	60	0
Si_1	3	-120	180	67.5
Si_2	3	120	60	67.5
O_1	-16.5	-120	180	27.5
O_2	-16.5	120	60	27.5
OH_1	-16.5	0	-60	27.5
O_3	12	180	120	82.5
O_4	102	-90	-150	82.5
O_5	102	90	30	82.5
OH_2	16.5	-60	0	152.5
OH_3	-163.5	0	60	152.5
OH_4	16.5	60	120	152.5

It is difficult to decide whether *A* or *B* is the proper choice for kaolinite. It is even possible that both positions are represented in the different members of the kaolin group. The distances between *OH* and *O* positions of adjoining sheets is the same for both positions. One third of these distances are 2.82 Å the other two thirds are about 2.95 Å. If angle β were increased to $103^{\circ}28'$ all of them would be equal (2.91 Å).

For the Brooklyn kaolinite the *B* position is chosen as highly probable for the following reasons.

021 reflects strongly,

022 reflects considerably though not as much as it should in position *A*.

If as seems likely the angle β is slightly larger than $100^{\circ}12'$ the agreement would be still better for the planes of position *B*. In that case the pairs of planes which now have identical spacing due to β being $100^{\circ}12'$ would become slightly different. This would explain the relative lack of sharpness in some lines. It will be seen that the poorest approximation of observed and theoretical reflections is found in the *Ok**l* and *h**h**l* planes. This is probably due to slight differences in the actual atomic positions and those given in table III. On the other hand the *00l* planes uniformly reflect with greater intensity than expected.

The relationship of kaolinite and anauxite.

Ross and Kerr¹⁾ have shown that the X-ray powder diagrams of kaolinite and anauxite are practically identical. The writer has confirmed their measurements. The optical properties also are very nearly the same. Chemically anauxite contains more *SiO*₂. The ratio *SiO*₂ : *Al*₂*O*₃ which is approximately 2 : 1 in kaolinite may increase to 2.9 : 1 in anauxite²⁾. While a slight amount of the excess of *SiO*₂ could be due to the presence of quartz or opal it is impossible to explain most of it in this manner especially in view of the fact that relatively large though distorted single crystals of anauxite were available for analysis. As *SiO*₂ increases *H*₂*O* decreases.

It is not reasonable to assume that in anauxite the additional *Si* ions could occupy any vacancies in the kaolinite structure. While there exist "holes" in the (*OH*)₆*Al*₂ portion of the lattice as in muscovite mica (which are filled by *Mg* ions in biotite) any occupation of them by *Si* would raise the positive charge so much that most of the *OH* would have to become

1) Op. cit. p. 164.

2) Ross and Kerr, Op. cit. p. 164.

O to counterbalance it. Besides, the density and probably the optical properties would be altered considerably.

It is necessary, therefore, to assume that *Si* replaces *Al* though the latter has a covalence of six. For every *Al* replaced by *Si* an *OH* radical would be replaced by *O* which would explain the decrease in H_2O . Actually the percentage of H_2O diminishes at a slightly greater rate than necessary due to the increase in *Si* according to the best available analyses¹⁾. This kind of replacement is especially interesting because *Si* with a covalence of six has not been reported heretofore.

Summary.

The structure of kaolinite has been examined by the powder method. Pauling's recent proposal of a monoclinic hemihedral sheet structure for kaolinite has been confirmed. The space group is C_s^4 . The dimensions of the unit cell are $a_0 = 5.14 \text{ \AA}$, $b_0 = 8.90 \text{ \AA}$, $c_0 = 14.51 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ 12'$ though β may be as large as $101^\circ 30'$. The cell contains four molecules $(OH)_4Al_2Si_2O_8$. The theoretical density is 2.609. Anauxite is kaolinite in which *Si* occupies *Al* positions with a covalence of six. To compensate the electrostatic valence *O* takes the place of *OH*, which accounts for a decrease of H_2O in analyses of anauxite.

1) Ross and Kerr, Op.cit. p. 163.

(Aus der biologischen Versuchsstation in Alsógöd.)

„Fibrillogramm“ der Kraftlinien des Kristallisationsprozesses¹⁾.

Von

Th. Huzella in Debrecen.

(Mit 10 Textfiguren.)

Die Frage nach den Beziehungen zwischen anorganischen und organischen Naturerscheinungen wird, sowohl von den Vertretern der anorganischen Naturwissenschaft wie von den Biologen mit regstem Interesse verfolgt. Der Berührungspunkt, in dem die zwei Wissensgebiete der leblosen und belebten Welt einander am nächsten stehen, ist wohl das Problem der Kristallisation im Vergleich mit dem organischen Wachstum, der Assimilation und der Regeneration der Lebewesen. Es lassen sich, wie bekannt, ungezwungen manche Analogien aufdecken, die auf eine innige physikalisch-chemische Verwandtschaft und auf ein gemeinsames Konstruktionsprinzip bei der Kristallisation und gewissen organischen Vorgängen hinweisen. Ich erinnere nur an die hochinteressante Entdeckung meines dahingeschiedenen Meisters E. Krompecher (13—16), der den Beweis erbrachte, daß die mehrfache Kernteilung, die er besonders in bösartigen Geschwulstzellen beobachtete, streng nach geometrischen Formgesetzen, der Kristallisation entsprechend verläuft.

In neuester Zeit wurde erwiesen, daß verschiedene organische Gerüststoffe und Fasergebilde gesetzmäßigen Bau ähnlich den anorganischen Kristallen (R. O. Herzog) besitzen.

Im Laufe meiner Untersuchungen, die die Entstehung und organisatorische Bedeutung der allerfeinsten argyrophilen Fasersysteme sowohl im Organismus wie in der Gewebekultur zu ergründen suchte, konnte ich weitere Beziehungen zwischen Kristallisation und Organisation entdecken, indem es mir gelang, aus der die Fasersubstanz enthaltenden Lösung die Bildung künstlicher mikroskopischer, organischer Faser-

1) Mit Unterstützung der »Széchenyi Ges. z. Förderung der Naturwiss.«.

strukturen durch die Kraftwirkungen der Kristallisation eines Salzes zu orientieren und zu gestalten, regelmäßige, den Kristallbildungen entsprechende Fasersysteme zu erzeugen und diese nach Auslösung des Salzes, versilbert oder gefärbt als Abbildungen sonst unsichtbarer Kraftlinien in dauerndem Zustand zu erhalten.

Dieses Fasersystem habe ich, gemeinsam mit meiner Schülerin J. Lengyel, als Gerüstwerk von Gewebekulturen benutzt (12), als es uns gelang, lebendes Gewebe in Kristallgestalt wachsen zu lassen.

Es läßt sich, wie Nageotte (18, 19) nachgewiesen hat, aus den Sehnen des Rattenschwanzes durch 24stündige Quellung in verdünnter (1:25000) Essigsäure, die faserbildende Kollagensubstanz herauslösen und durch Zusatz von schwachen (1%igen) Lösungen einwertiger Metallsalze wieder in Faserform ausfällen. Dieses Verfahren habe ich zum Zwecke der Gewinnung regelmäßiger Fasersysteme derart umgestaltet, daß ich auf ein Deckglas zwei benachbarte Tropfen von Kollagenlösung brachte, diese durch eine schmale Brücke der Flüssigkeit verband und den einen Tropfen mit Kochsalz in Substanz oder konz. Lösung versetzte und durch Austrocknung kristallisieren ließ. Nach Lösung des Salzgehaltes durch Abspülen in Wasser wird das Präparat auf einen Objektträger gesetzt, im Dunkelfeld mikroskopisch untersucht oder in neutralem Formol oder Alkohol fixiert, mit Silber imprägniert oder mit Bindegewebsfarbstoffen (Säurefuchsin, Mallory) gefärbt, in Kanadabalsam eingeschlossen und als Dauerpräparat im Hellfeld betrachtet.

In dem mit Salz versetzten Teil des Doppeltropfens sehen wir, in eine homogen erscheinende Membran gebettet, regelmäßige, durch Faserzüge begrenzte Würfelformen, die an ihrer Oberfläche durch gerade verlaufende Faserzüge in Form eines römischen- (Fig. 1) oder Malteserkreuzes (Fig. 2) gestreift sind. Wenn es sich um Kaliumchloridkristalle handelt, entsteht das entsprechende Bild. Im anderen Teil des Doppeltropfens, wohin das Salz nur langsam diffundierte, sehen wir ganz anders gestaltete Fasersysteme. An Stelle der gelösten Kristalle finden wir Faserskelette von höchst verwickelter Struktur. Die Fasern sind den Kanten der Kristalle entsprechend am stärksten ausgebildet und treten mit den, die Umgebung durchsetzenden feinen Faserstrukturen in einer trajektoriiellen Anordnung (Fig. 4, 5) in kontinuierliche Verbindung. Besonders verwickelt erscheint die Faseranordnung im Falle von Doppelkristallen und Zwillingsbildungen (Fig. 6, 7). Eigenartig ist die, im Gefolge der Cholesterinkristalle entstandene Faserstruktur (Fig. 8). Am Rande des Tropfens sehen wir (als Ausdruck der Wechselwirkung der

Oberflächenspannung und der Kristallisationskräfte) die, an der dem Rande zugekehrten Seite gelöste, kristallförmige Faserstruktur in organische Verbindungen mit den dem Tropfensaum entsprechenden Faser-

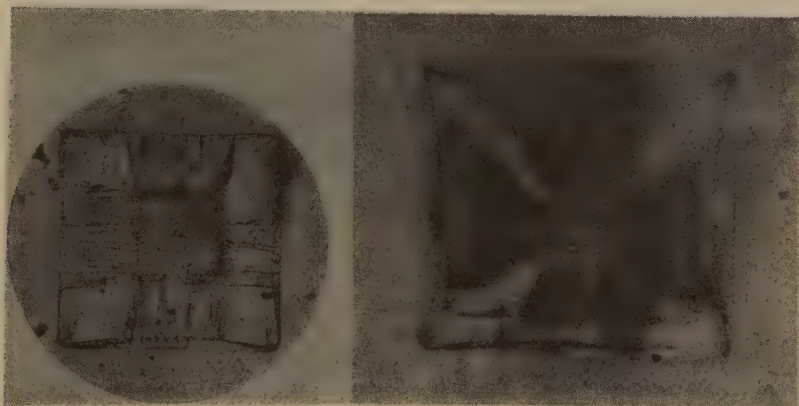


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. Versilberte fibrilläre Struktur an Stelle eines gelösten *NaCl*-Kristalls aus gesättigter Salzlösung. Etwa 200 fache Vergrößerung.

Fig. 2. Versilbertes Fibrillogramm eines *NaCl*-Kristalls in Form eines Malteserkreuzes aus gesättigter Salzlösung. Etwa 200 fache Vergrößerung.

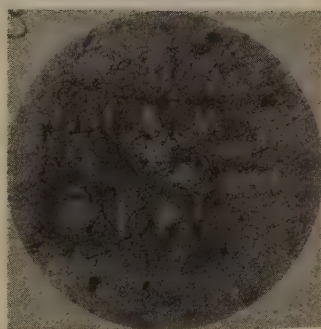
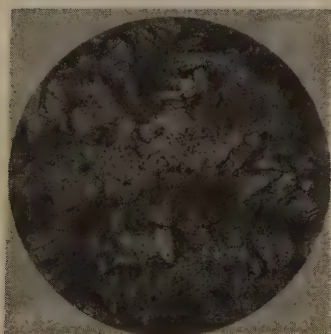


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 3. Versilbertes Fibrillogramm eines *KCl*-Kristalls. 200 fache Vergrößerung.

Fig. 4. Versilbertes Fibrillogramm eines *NaCl*-Kristalls in schwacher Salzlösung gebildet. 140 fache Vergrößerung.

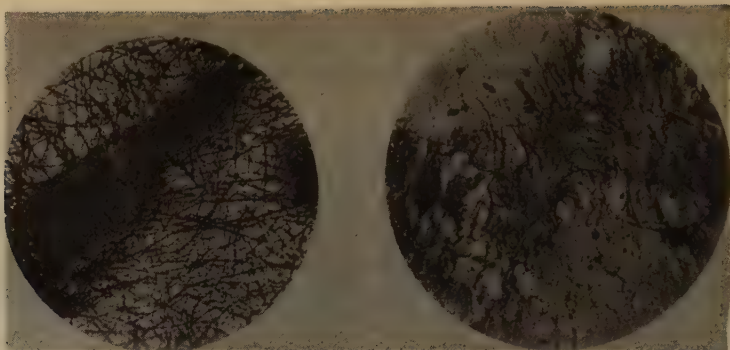


Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 5. Grenzgebiet zwischen Kristall und Umgebung wie Fig. 4. 600 fache Vergrößerung.

Fig. 6. Versilbertes Fibrillogramm eines Doppelkristalls. 200 fache Vergrößerung.

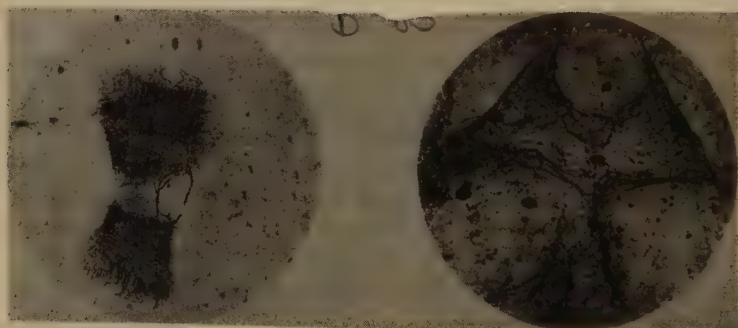


Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 7. Mit Säurefuchsin gefärbtes Fibrillogramm von anomaler Kristallbildung. 140 fache Vergrößerung.

Fig. 8. Versilbertes Fibrillogramm eines Cholesterinkristalls. 200 fache Vergr.

zügen eingehen (Fig. 9) und sonstige Fasergebilde, die in den Kristallisationsprozeß eingreifende, gegeneinander gerichtete Kraftwirkungen widerspiegeln (Fig. 10).

Wenn wir das durch Kristallisation ausgestaltete Fasersystem im Wassertropfen untersuchen, finden wir, daß die im Dunkelfeld hell aufleuchtende, im weißen Licht glänzende einheitliche Faserkonstruktion des zusammenhängenden Doppeltropfens, am Glas, besonders an der Randbegrenzung des Tropfens, fest haftet und elastisch ausgespannt ist.

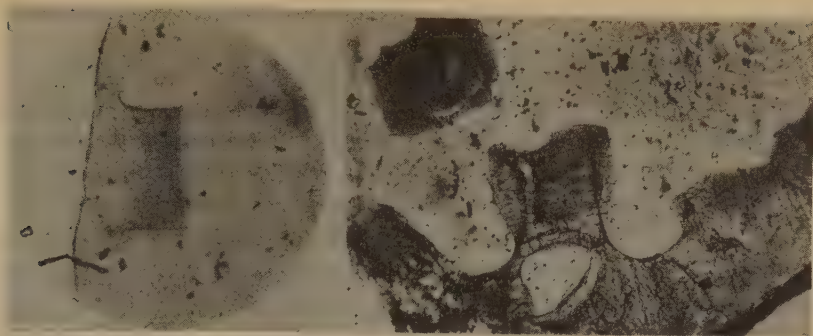


Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 9. Mit Mallory gefärbtes Fibrillogramm von dem Tropfenrand durch Wechselwirkung der Kristallisation von der Oberflächenspannung entstanden. 80fache Vergrößerung.

Fig. 10. Fibrillogramm von Kristallmißbildungen am Randgebiete des Kollagentropfens, Siberimprägnation nach Rio Hortege. 140fache Vergrößerung.

Wie meine Schülerin J. Lengyel (17) durch Versuche mit dem Mikromanipulator im hängenden Tropfen im Dunkelfeld nachweisen konnte, sind die trotz ihrer außerordentlichen Zartheit sehr resistenten Fasern der Kristallskelette elastisch dehnbar; durch Zug mit den Glasnadeln des Mikromanipulators lassen sich die regelmäßigen Würfelformen der von den Kochsalzkristallen hinterlassenen Faserskelette zu rhombischen und trapezartigen Formen umgestalten, die nach Aufhebung der Zugwirkung wieder in die ursprüngliche Form zurückkehren.

Die Resistenz und Elastizität des Fasersystems bekundet sich auch darin, daß es in den Präparaten trotz Wasserspülung und ziemlich tiefgreifenden Imprägnations- und Färbeverfahren vollkommen unversehrt erhalten bleibt. Auf Grund ihrer Struktur, ihrer physikalischen Eigenschaften, ihres Verhaltens beim Färben und ihrer Argyrophilie sind die künstlichen Fasersysteme den in den letzten Gewebeseinheiten des Organismus vorhandenen „Gitterfaserstrukturen“ gleichzusetzen. Die Beobachtungen der experimentell hervorgerufenen Erscheinungen an den von dem zelligen Anteil des Bindegewebes abgetrennten künstlichen Fasern, lassen sich ungezwungen auf die höchst komplizierten Verhältnisse der Entstehung und Gestaltung der Fasersysteme im Organismus übertragen.

Der Nachweis, des um die wachsenden Kristalle sich ausbildenden elastischen Fasersystems, unterstützt die von mir seit langem vertretene

Auffassung, daß die argyrophilen Fasern auch im Organismus elastisch dehnbar sind und sich außerhalb der Zellen aus dem leblosen fibrogenen Zellensekret (Desmoproteine) oder der Interzellularsubstanz bilden und sich durch die von der Dehnung und dem Wachstum der umhüllten Organteile und Blutkapillaren verursachten Spannungen in analoger Weise wie um die Kristalle unter rein physikalisch-chemischen Bedingungen ausgestalten.

Vom kristallographischen Standpunkt aus erscheint die fibrillographische Darstellung der Vorgänge, welche sich während der Kristallisation bei Wechselwirkung von Kristallen und ihrer Nährlösung abspielen, geeignet, um in das Wesen mancher Erscheinungen der Kristallisation tiefer einzudringen. Die sich aus der faserbildenden Substanz um die wachsenden Kristalle bildende Faserstruktur ist eine Art negativer Abdruck der auf die Kräftewirkungen beim Kristallisationsprozeß Schlüsse ziehen läßt.

In der einen Hälfte der Tropfen sehen wir nur auf die Stellen der Kristalle selbst beschränkte, regelmäßige Faserskelette, an denen sich die Fasergestaltung in Abhängigkeit vom Kristallwachstum vollzieht. In der anderen Tropfenhälfte wird die Konstruktion des auch auf die weitere Umgebung der Kristalle sich ausdehnenden Fasersystems in der Einheit des ganzen Tropfens, durch die verwickelten Wechselwirkungen der Kristallisationskräfte, der Oberflächenspannung und wohl auch anderer, elektrodynamischer oder die chemischen Veränderungen begleitenden Kräfte bestimmt. Einzelne Anomalien der Kristallisation, wie asymmetrisches und ungleichmäßiges Wachstum, Doppelbildungen u. a. treten durch Verzerrungen der Faserstruktur im Fibrillogramm charakteristischerweise in Erscheinung. Die den Kanten und Ecken der Kristalle entsprechende Verstärkung und Verdichtung der Faserbildung, die auf stärkere lokale Spannung zurückzuführen ist, steht im Einklang mit der den Diamantenschleifern wohlbekannten Tatsache, daß diese Stellen bedeutend härter sind als die Flächen der Kristalle.

So dürfte die Methode der fibrillographischen Darstellung des Kristallisationsprozesses für das tiefere Verständnis mancher vielumstrittener Fragen des Mechanismus der Kristallbildung von Nutzen sein.

Soweit ich beurteilen kann, sind die der fibrillographischen Forschung in erster Linie zugänglichen Probleme folgende: Die Wachstumsanisotropie der Kristalle, der Zusammenhang der Veränderungen physikalischer Eigenschaften mit der Richtung, in ihren Beziehungen zum organischen Wachstum, besonders der Faserbildung. Die Faserbildung gehört dem Grenzgebiet der anorganischen und organischen Natur-

wissenschaften an, was zu dem Schlusse berechtigt, daß der Mechanismus der Verteilung und Bewegung der Moleküle bei der Kristallisation sowie bei der Orientierung der organischen Faserbildung denselben Gesetzen unterliegt.

Der Kristallisationsprozeß als solcher, die Bedingungen der Entstehung von Anomalien und Mißbildungen des Kristallisationswachstums und ihrer Reparation, die viel erörterten Assimilations- und Regenerationserscheinungen an den Kristallen, die auf eine verwickelte Wechselwirkung zwischen in den Kristallen liegenden, endogenen oder indigenen Faktoren und der die Kristalle ernährenden Lösung hindeuten und die in der Grenzschicht der Kristalloberfläche sich ausbildenden, den an den Gewebegrenzen befindlichen Fasermembranen durchaus ähnlichen Faserkonstruktionen ihren dynamischen Ausdruck finden, können alle Gegenstand der fibrillographischen Untersuchungsmethode sein.

Aus diesen Gesichtspunkten möchte ich die Anwendung und den weiteren Ausbau der fibrillographischen Methode zum Zwecke experimentell-kristallographischer Untersuchungen, berufenen Vertretern der entsprechenden anorganischen Fachwissenschaft empfehlen, in der Hoffnung, daß sie Kristallographen und Biologen zum fruchtbaren Zusammenwirken anzuregen vermag.

Zusammenfassung.

Als „fibrillographische Darstellung“ der Kraftwirkungen des Kristallisationsprozesses wird eine mikroskopische Methode beschrieben, mit welcher es gelingt, die Abdrücke von Salzkristallbildungen, in Lösungen organischer Faserstoffsubstanz, in Form von dissetierten Linien sich bildenden argyrophilen Faserskelette, nach Lösung des Salzgehaltes, in dauernder Form zu erhalten. Mit Hilfe der Methode konnten die Kraftwirkungen der Kristallisation in der Gewebekultur, in die Zellbewegung richtende und befördernde Spannkraft umgesetzt, auf das organische Gewebewachstum übertragen werden, um lebendes Gewebe in Kristallgestalt wachsen zu lassen. Die Methode wird zum Zwecke experimentell-kristallographischer Untersuchungen besonders zur Erforschung von Grenzfragen der anorganischen und organischen Naturwissenschaften empfohlen.

Literatur.

1. Th. Huzella: Der Mechanismus des Kapillarkreislaufes und der Sekretion im Bindegewebe. Z. Zellforsch. 2. 1925. — 2. Derselbe: Der Entstehungsmechanismus und die organisatorische Bedeutung des Gitterfasersystems. Arch. Entw.-mechan. 116. — 3. Derselbe: Über histol. Gerüstbildung im Vergleich der Organisation

der Gewebekultur mit der des Tierkörpers. Verh. anat. Ges. Tübingen 1929. — 4. Derselbe: L'origine et le rôle de l'appareil intercellulaire dans la croissance normale et neoplasique de l'organisme et des cultures de tissus. C. r. du Congr. Intern. Microbiologie, Paris 1931. — 5. Derselbe: Demonstration microphotographique et microcinématographique sur le mécanisme de l'appareil des fibres grillagées dans les cultures de tissus embryonnaires et cancéreux. C. r. Congr. Intern. Microbiologie, Paris 1931. — 6. Derselbe: Morphogenese der Kapillaren. Verh. anat. Ges. III. Intern. Anatomenkongreß. Amsterdam 1930. — 7. Derselbe: Filmvorweisung über den Einfluß experimenteller elastischer Zugwirkung auf das Wachstum und die Faserbildung. II. Internat. Zellforschungskongreß, Amsterdam 1930. — 8. Derselbe: Culture de tissus sur des trames conjonctives heterogenes de tissus fixés debarassées de leurs cellules par digestion trypsique. C. r. Soc. Biol. Paris 1931. — 9. Derselbe: »Aktive Elastizität« der Gitterfasern. Erwiderung an Hans Plenk. Anat. Anz. 1931. — 10. Derselbe: Funktionelle Struktursysteme in niederen und höheren Organismen. Anat. Ges. 1931; Anat. Anz. Ergbd. 1931. — 11. Derselbe: Formations des constructions fibrillaires de la trame conjonctive par les forces de la cristallisation. — C. r. Soc. Biol. Paris 1932. — 12. Th. Huzella u. J. Lengyel: Orientation de la croissance des cultures de tissus sur la trame fibrillaire artificielle coagulée de la solution de Collagene A (Nageotte) par les forces de la cristallisation. C. r. Soc. Biol. Paris 1932. — 13. E. Krompecher: Die Mehrteilung und deren Mechanik. Zbl. allg. Pathol. 5, 345. 1894. — 14. Derselbe: Die mehrfache indirekte Kernteilung. Verh. anat. Ges. Basel 1895, S. 52. — 15. Derselbe: Die mehrfache indirekte Kernteilung. Monographie. Bergmann, Wiesbaden 1895. — 16. Derselbe: Kristallisation, Fermentation, Zelle und Leben. Bergmann, Wiesbaden 1907. — 17. J. Lengyel: Elastische Dehnbarkeit der argyrophilen Fasern. Anat. Anz. 1932. — 18. J. Nageotte: Essais de reproduction in vitro de la trame collagene et hypotheses relatives a la construction de cette trame in vivo. Ann. anat. path. 1931. — 19. J. Nageotte et L. Guyon: Considerations générales sur la trame conjonctive. Arch. Biol. 4, 41. 1930.

Eingegangen den 30. April 1932.

Stereochemie der Kristallverbindungen.

IX. Geometrische Ableitung von Strukturtypen A_2B_3 .

Von

W. Nowacki in Zürich.

(Mit 6 Textfiguren.)

Mit einem Anhang »Über die Bezeichnungsweise der Konstanten von Gittertypen A_nB_m « von P. Niggli.

Die in der Einleitung zur Arbeit VIII erläuterten Prinzipien dienen auch zur Deduktion ausgezeichneter Strukturtypen A_2B_3 .

I. Diskontinuumsmethode (D.M.).

Es wurden alle diejenigen hexagonalen und rhomboedrischen Raumgruppen betrachtet, welche Punktlagen der Zähligkeiten $2k$, $3k$ (k = ganze positive Zahl) aufweisen, die in A systemssymmetrisch sind, und die Bedingungen aufgestellt, unter denen die B ein Gitter bilden. Die kubischen Raumsysteme hätten analog behandelt werden können; eine explizite Darstellung wird nicht gegeben. Insbesondere ergibt sich:

Nr. 15. $D61-Sb_2O_3$ -Typ.

C_{3i}	V
$A \ 6 \ g \ 4 \ B$	
\downarrow	O_h^4
$12 \ G$	$4 \ G$

kub. A : $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} | \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} | \curvearrowright]$; $Z = 2$

B : $[\frac{1}{2}00 | \curvearrowright | \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 | \curvearrowright]$

$d_{AB}:d_A:d_B = 1:1,633:1,155$

($d_{AB} < d_B < d_A$)

Vieldeutigkeit siehe Strukturbericht (Str.).

	a	u	v	d_{AB}	d_A	d_B	$d_{AB}:d_A:d_B$
As_2O_3	11,06 = 2 · 5,53	— 0,10 ₅	0,2 ₁	k. 2,01 m. 2,2 ₀	3,2 ₈ 3,8 ₅	2,8 ₃	1,63 1,40 1: 1,75: 1,29
Sb_2O_3	11,14 = 2 · 5,57	— 0,11 ₅	0,2 ₃	k. 2,2 ₂ m. 2,3 ₀	3,6 ₂ 3,9 ₄	2,8 ₀	1,63 1,26 1: 1,69: 1,22
Zn_3P_2	5,68			2,46	nach Idealfall berechenbar		
Zn_3As_2	5,81			2,52			
Mg_3P_2	5,92			2,56			
Mg_3As_2	6,10			2,64			
Cd_3P_2	6,06			2,61			
Cd_3As_2	6,29			2,72			
theor.		— $\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$				1: 1,633: 1,155

Der Sb_2O_3 -Typus läßt sich aus der CaF_2 -Struktur ableiten nach der Formel: $AB_{\frac{8}{4}-2} = A_2B_3$, indem von den 8 B in den Würfecken, die ein A umgeben, zwei zentrosymmetrisch gelegene fortgenommen werden. Es gibt noch zwei andere Möglichkeiten, zwei B -Teilchen zu entfernen, nämlich zwei flächendiagonal gegenüberliegende und zwei an den Ecken derselben Kante. Der zweite Fall kommt zusammen mit dem ersten beim Bixbyit vor (s. dort). Die B bilden einen ein-parametrischen gitterhaften Zusammenhang.

Da Sb_2O_4 dieselben Linien zeigt wie Sb_2O_3 , und die Intensitäten gut dargestellt werden, wenn 32 Sb - und 48 O -Atome wie bei Sb_2O_3 liegen, die andern 16 O in $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} | \dots]$ (16b), so erhält man im Idealfall ($u = 7/8$, $v = 1/4$) für Sb_2O_4 eine CaF_2 -Struktur, aus der diejenige von Sb_2O_3 durch Entfernen von O -Atomen resultiert. (Nach Str. 245, 264, 786.)

Das Ergebnis der Untersuchung wurde wieder in Tabellenform zusammengestellt, deren Publikation unterbleiben muß. Auf diese Weise erhält man alle mit den Voraussetzungen verträglichen Strukturtypen.

II. Polyedermethode (P.M.).

Zur Ableitung von Strukturen A_2B_3 können nur benützt werden:

- Oktaeder ($2:3 = 4:6$, Eckenzahl 6),
- Trigonales Prisma mit Pinakoid (6),
- Planares und aplanares Dreieck (3).

a) Oktaederkonfigurationen:

Oktaeder sollen so kombiniert werden, daß jede Oktaederecke gleichzeitig vier Oktaedern angehört, daß die Ecken ein Gitter bilden, daß sich die Anordnung nach mindestens einer Raumrichtung periodisch ins Unendliche erstreckt. Die Überlegung führt zu folgenden Möglichkeiten:

Nr. 1. Hexagonale Ketten-Oktaeder-Struktur.

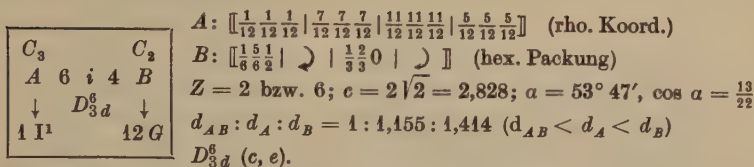
D_3	C_{2v}	$A: [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$	
$A \ 6 \ k \ 4 \ B$		$B: [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \dots \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \dots]$	$Z = 2, \ c = \frac{1}{2} \sqrt{2} = 0,943.$
$\downarrow \quad D_{6h}^3 \quad \downarrow$		(hex. dichteste Packung)	
$2 \ K^1 \quad 12 \ G$		$d_{AB}: d_A: d_B = 1: 1,155: 1,414 \ (d_{AB} < d_A < d_B)$	

$$D_{6h}^3 (d, g), C_{6h}^3 (f, h), C_{6v}^3 (b, c), D_{3d}^3 (d, f).$$

Dieser Typus entsteht durch Aufeinanderlegen von Oktaederschichten der Art Nr. 5 von AB_3 , so daß an jeder Ecke vier Oktaeder zusammenstoßen, wobei die Schwerpunkte aufeinanderliegender Schichten übereinander liegen. Da der Abstand der A -Teilchen parallel der c -Achse dadurch kleiner wird als derjenige in einer (0001)-Ebene, resultiert eine Ketten-Struktur mit Flächen- und Kantenberührung der Oktaeder.

Die Struktur ist bis jetzt nicht realisiert gefunden worden. Der Grund mag im Auftreten von »leeren Röhren« liegen, die bei Nr. 2 ($\alpha\text{-Al}_2O_3$) durch die rhomboedrische Anordnung vermieden werden und auch darin, daß zwei Flächen eines Oktaeders mit je einem zweiten Oktaeder in Berührung kommen, während beim $\alpha\text{-Al}_2O_3$ -Typ nur immer eine Fläche ein zweites Oktaeder berührt.

Nr. 2. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Typ. (Rhombodrische Insel-Oктаeder-Struktur.)
(Vgl. Fig. 1 und 2.)



(In der Fig. 1 bedeuten schwarz ausgefüllte Dreiecke die Besetzung durch ein A -Teilchen in der betreffenden Höhe.)

Der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Typus ist aus dem BiJ_3 -Typ (Nr. 6 von AB_3) ableitbar, wenn zu jedem A im BiJ_3 -Typ ein um (hex.) $[000\frac{1}{2}]$ verschobenes A -Teilchen mit der dazugehörigen Oktaederschicht hinzukommt, während das B -Gerüst als hexagonal dichteste Packung sich nicht ändert, außer, daß jetzt jedes B vier A zugleich angehört: $AB_3 + A = A_2B_3$. Diese Struktur kann auch so beschrieben werden:

Baumotiv ist die Oktaederschicht von Nr. 5 bei AB_3 . Der Schwerpunkt einer ersten Schicht liege in (hex.) $[000]$; dann liegen die Schwerpunkte der aufeinanderfolgenden sechs Oktaederschichten in: $[\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{6}]$, $[\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{6}]$, $[00\frac{3}{6}]$, $[\frac{1}{3}\frac{4}{3}\frac{4}{6}]$ und $[\frac{2}{3}\frac{5}{3}\frac{5}{6}]$, während die siebente Schicht wieder identisch ist mit der ersten. (Vgl. Strukturbericht, S. 240, wo eine etwas andere Beschreibung gegeben wird. Hervorhebung der Al_2O_3 -Moleküle.¹⁾)

	a		u	v	d_{AB}		d_A		d_B		$d_{AB}:d_A:d_B$	
	k.	m.			k. ²⁾	m. ²⁾	k.	m.	k.	m.	k.	m.
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	5,12	55°17'	0,40 ₅	0,30 ₃	1,99	1,92	2,20	2,33	2,49	2,76	1:1,19:1,35	1:1,21:1,44
Fe_2O_3	5,42	55°17'	0,40 ₅	0,29 ₂	1,99	2,02	2,33	2,48	2,55	2,97	1:1,17:1,28	1:1,23:1,46
Cr_2O_3	5,3 ₃	55°9'	0,1	0,3	1,9	2,0	2,3	2,4	2,6	2,8 ₅	1:1,21:1,37	1:1,21:1,42
Ti_2O_3	5,4 ₂	56°32'	angenommen,		2,0	2,0 ₅	2,4	2,5	2,7	2,9	1:1,2:1,35	1:1,22:1,41
V_2O_3	5,4 ₃	53°53'	Abstände		1,9	2,0	2,2	2,3 ₈	2,5	2,8 ₈	1:1,19:1,32	1:1,19:1,44
$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$	5,2 ₈	55°35'	hieraus		1,9	2,0	2,3	2,4 ₂	2,5	2,8 ₅	1:1,21:1,32	1:1,21:1,42
Rh_2O_3	5,4 ₇	55°40'	berechnet		2,0	2,0 ₅	2,4	2,5 ₂	2,6	2,9 ₃	1:1,20:1,30	1:1,23:1,43
theor.		53°47'	0,08	0,33							1:1,155:1,414	

2) k.: kürzeste Abstände; m.: Mittel der Abstände, die theoretisch gleich groß sind.

Da die Parameterwerte $u = 0,40_5$, $v = 0,30_3$ bzw. $0,29_2$ nicht genau den theoretisch berechneten gleich sind, bei denen die O -Atome ein Gitter bilden, außerdem $a_{\text{exp.}} > a_{\text{theor.}}$, d. h. $c_{\text{exp.}} < c_{\text{theor.}}$ gefunden wurde, tritt ein Zerfall des O -Gitters ein, wodurch die im Strukturbericht, S. 240 hervorgehobenen » Al_2O_3 -Moleküle« zustande kommen¹⁾.

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, hex., vgl. Bragg (3). [Die Nummern beziehen sich auf die Literaturangaben in Arbeit VIII.]

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, kub.,

$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, rho., geweitetes α -Gitter.

1) Vgl. V. Schmaeling, Z. Krist. 67, 1. 1928.

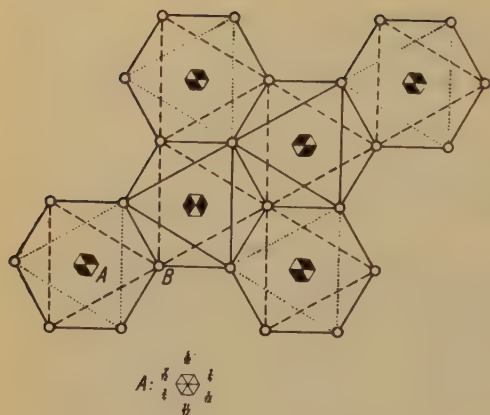


Fig. 1.

Fig. 1. Projektion von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf (0001). (Ausgefüllte Dreiecke bedeuten Besetzung durch ein A-Teilchen in der betreffenden Höhe.)

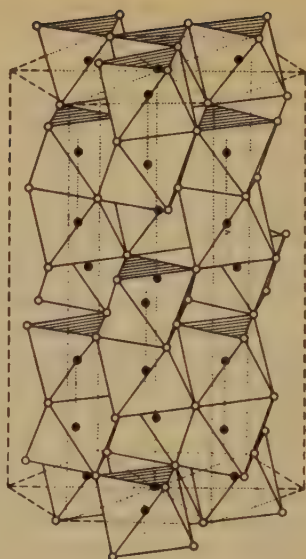
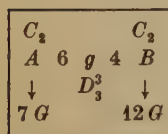


Fig. 2.

Fig. 2. Perspektivische Figur von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Nr. 3. Hexagonale systemsamorphe Gitter-Oктаeder-Struktur (1).



$$A: \left[\begin{smallmatrix} 8 & 7 & 0 \\ 9 & 9 & 3 \end{smallmatrix} \mid \begin{smallmatrix} 8 & 1 & 1 \\ 9 & 9 & 3 \end{smallmatrix} \mid \begin{smallmatrix} 2 & 1 & 2 \\ 9 & 9 & 3 \end{smallmatrix} \right] + \left[\begin{smallmatrix} 2 & 4 & 0 \\ 9 & 9 & 3 \end{smallmatrix} \mid \begin{smallmatrix} 2 & 7 & 1 \\ 9 & 9 & 3 \end{smallmatrix} \mid \begin{smallmatrix} 5 & 7 & 2 \\ 9 & 9 & 3 \end{smallmatrix} \right]$$

$$B: \left[\begin{smallmatrix} 5 & 7 & 1 \\ 9 & 9 & 6 \end{smallmatrix} \mid \dots \right] + \left[\begin{smallmatrix} 8 & 4 & 1 \\ 9 & 9 & 6 \end{smallmatrix} \mid \dots \right] + \left[\begin{smallmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 9 & 9 & 6 \end{smallmatrix} \mid \dots \right]$$

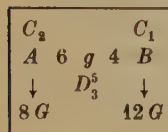
(kub. dichteste Packung)

$$Z = 3; c = \sqrt{2} = 1,414; (d_{AB} < d_A = d_B)$$

$$d_{AB} : d_A : d_B = 1 : 1,414 : 1,414. D_3^3(a, a), C_3^2(a, a).$$

Dieser Bau, wie auch Nr. 4, ergibt sich beim Suchen nach einer Oktaeder-Struktur A_2B_3 mit kubisch dichtester Lagerung der B-Teilchen. (Analogon zu Nr. 7, CrCl_3 -Typ von AB_3). Ist der Schwerpunkt der ersten Oktaederschicht von der Art Nr. 5 (AB_3) in $\left[\begin{smallmatrix} 5 & 4 \\ 9 & 9 \end{smallmatrix} \mid 0 \right]$ bzw. $\llbracket 000 \rrbracket$, so derjenige der zweiten in $\left[\begin{smallmatrix} 8 & 4 & 1 \\ 9 & 9 & 3 \end{smallmatrix} \right]$ bzw. $\llbracket 10\frac{1}{3} \rrbracket$, der dritten in $\left[\begin{smallmatrix} 5 & 1 & 2 \\ 9 & 9 & 3 \end{smallmatrix} \right]$ bzw. $\llbracket 0\frac{2}{3} \rrbracket$; die vierte Schicht ist mit der ersten identisch. Nicht beobachtet.

Nr. 4. Hexagonale systemsamorphe Gitter-Oктаeder-Struktur (2).



$$A: \left[\begin{smallmatrix} 2 & 4 & 0 \\ 9 & 9 & 3 \end{smallmatrix} \mid \dots \right] + \left[\begin{smallmatrix} 5 & 1 & 0 \\ 9 & 9 & 3 \end{smallmatrix} \mid \dots \right] + \left[\begin{smallmatrix} 8 & 7 & 0 \\ 9 & 9 & 3 \end{smallmatrix} \mid \dots \right] + \left[\begin{smallmatrix} 8 & 1 & 1 \\ 9 & 9 & 6 \end{smallmatrix} \mid \dots \right]$$

$$B: \left[\begin{smallmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 9 & 9 & 12 \end{smallmatrix} \mid \dots \right] + \left[\begin{smallmatrix} 5 & 4 & 1 \\ 9 & 9 & 12 \end{smallmatrix} \mid \dots \right] + \left[\begin{smallmatrix} 5 & 7 & 1 \\ 9 & 9 & 12 \end{smallmatrix} \mid \dots \right] \text{ (kub. flz. Packung)}$$

$$Z = 6, c = 2\sqrt{2} = 2,828 (d_{AB} < d_A = d_B)$$

$$d_{AB} : d_A : d_B = 1 : 1,414 : 1,414. D_3^5(b + a, c), C_3^3(a, a).$$

Während die A in Nr. 3 ein 7 G , bilden sie hier ein 8 G . Die Struktur kann man sich folgendermaßen entstanden denken: Auf eine erste Schicht lückenlos, sich längs Kanten berührender aneinandergereihter Oktaeder (der Zusammensetzung $AB_3 = AB_2$, siehe dort) werden einzelne Oktaeder so darauf gelegt, daß an einer Ecke vier Oktaeder zusammenstoßen; die dritte Lage ist wieder eine Oktaederschicht, deren Schwerpunkt um $[0\frac{2}{3}\frac{1}{3}]$ gegenüber dem der ersten Schicht verschoben ist; die vierte Lage besteht aus einzelnen Oktaedern, die auf die dritte Lage gesetzt wurden, die fünfte Lage aus einer um $[\frac{1}{3}0\frac{2}{3}]$ verschobenen Schicht, und die sechste wieder aus einzelnen Oktaedern, worauf sich das Ganze periodisch wiederholt. Nicht beobachtet.

Eine andere derartige Anordnungsmöglichkeit führt auf:

Nr. 5. Rhomboedrische Oktaeder-Struktur.

$$C_{3i}^2, C_3^4 \cdot a = 53^\circ 47', c = 2\sqrt{2} = 2,828, Z = 2 \text{ bzw. } 6$$

$$A: [000] + [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}] (C_{3i}) + [\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3} | \frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}] (C_3)$$

$$B: [\frac{3}{4}\frac{5}{12}\frac{1}{12} | \dots] (C_1) \text{ (hex. Packung)}$$

Nr. 6. Hexagonale Oktaeder-Struktur.

$$D_{3d}^1, C_3^1, \Gamma_h, Z = 2, c = \frac{2}{3}\sqrt{2} = 0,943$$

$$A: [000] + [00\frac{1}{2}] (D_{3d}) + [\frac{1}{3}\frac{2}{3}0 | \frac{2}{3}\frac{1}{3}0] (D_3)$$

$$B: [\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3} | \dots | \frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3} | \dots] (C_3) \text{ (hex. Packung)}.$$

b) Kombinationen von trigonalen Prismen:

Trigonale Prismen müssen derart zu einer Struktur zusammengefügt werden, daß jede Ecke vier trigonalen Prismen angehört. Man erhält auf diese Weise:

Nr. 7. Hexagonale Gitter-trig. Prismen-Struktur.

C_{3h}	C_{2v}
$A \quad 6 \quad g \quad 4 \quad B$	
$\downarrow \quad D_{3h}^3 \quad \downarrow$	
$5 \quad G \quad \quad \quad 8 \quad G$	

$$A: [\frac{1}{3}\frac{2}{3}0 | \frac{2}{3}\frac{1}{3}0], \quad B: [\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3} | \dots]$$

$$Z = 1, c = \frac{\sqrt{3}}{3} = 0,577$$

$$d_{AB}: d_A: d_B = 1:1,309:1,309$$

$$(d_{AB} < d_B = d_A)$$

$$D_{3h}^3(c, g), D_3^2(d, f), C_{3v}^2(b, c), D_{3h}^4(f, g) [2c].$$

Nr. 8. Hexagonale Ketten-trig. Prismen-Struktur (1).

D_{3h}	V_h
$A \quad 6 \quad k \quad 4 \quad B$	
$\downarrow \quad D_{6h}^1 \quad \downarrow$	
$2 \quad K^1 \quad \quad \quad 6 \quad G$	

$$A: [\frac{1}{3}\frac{2}{3}0 | \frac{2}{3}\frac{1}{3}0], \quad B: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} | \dots]$$

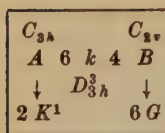
$$Z = 1, c = \frac{1}{2} (d_{AB} < d_B = d_A)$$

$$d_{AB}: d_A: d_B = 1:1,309:1,309$$

$$D_{6h}^1(c, g), D_6^1(c, g), C_{6h}^1(c, g), C_{6v}^1(b, c), C_6^1(b, c), D_{3h}^3(c, g), D_{3d}^3(d, f), D_{3d}^1(c, g), D_3^2(d, f), C_{3v}^2(b, c), C_{3i}^1(d, e).$$

$$D_{6h}^3(d, g \text{ oder } c, f), D_{6h}^2(c, g), C_{6h}^2(f, h), C_{6v}^3(b, c), C_{6v}^2(b, c), D_{3h}^4(f, h), D_{3d}^4(d, e \text{ oder } d, f), D_{3d}^3(f, h) [2c].$$

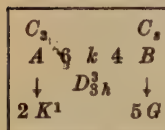
Nr. 9. Hexagonale Ketten-trig. Prismen-Struktur (2).



$$A: [\frac{1}{3}\frac{2}{3}0 \mid \frac{2}{3}\frac{1}{3}0], \quad B: [vv\frac{1}{2} \mid \dots], \quad \frac{1}{3} < v < \frac{1}{2}$$

$$D_{3h}^3(c, g), D_3^2(d, f), C_{3v}^2(b, c), D_{3h}^3(h, i), D_{3h}^4(f, g) [2c].$$

Nr. 10. Hexagonale Ketten-trig. Prismen-Struktur (3).

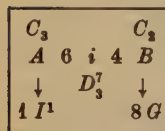


$$A: [\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3} \mid \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3} \mid \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3} \mid \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}]$$

$$B: [vw0 \mid \dots \mid vw0 \mid \dots]$$

$$D_{3h}^3(h, j)$$

Nr. 11. Rhomboedrische Insel-trig. Prismen-Struktur.



$$A: [\frac{1}{6}\frac{1}{6}\frac{1}{6} \mid \frac{5}{6}\frac{5}{6}\frac{5}{6}] \text{ (rho. Koor.)}$$

$$B: [\frac{1}{3}\frac{2}{3}0 \mid \dots] \quad Z = 1 \text{ bzw. } 3$$

$$(c = \sqrt{3} = 1,732)$$

Die Kombinationen von trigonalen Prismen, planaren und aplanaren Dreiecken sind nicht realisiert. Das Oktaeder dominiert über das symmetriärmere trigonale Prisma.

c) Kombinationen von planaren und aplanaren Dreiecken:

Eine explizite Darstellung ist überflüssig. Es ergaben sich sehr viele Anordnungsmöglichkeiten.

III. Kombinatorische Methode (K.M.).

Analog dem Vorgehen bei Substanzen AB_3 erhält man durch kombinatorische Überlegungen mögliche Strukturtypen A_2B_3 .

a) Die Ausgangssubstanz sei Steinsalz:

Von den sechs ein B -Teilchen umgebenden A -Punkten (Fig. 2 in Arbeit VIII) wird ein Drittel entfernt, zwei Drittel bleiben erhalten ($A_1B = A_2B_3$). Dies ist auf zwei prinzipiell verschiedene Weisen möglich: Motiv von Fig. 3a und Motiv von Fig. 3b. Motiv a) ergibt einen ABB_2' -Typ, Motiv b) ergibt Nr. 4. In Nr. 3 sind Motiv a) und b) verwirklicht.

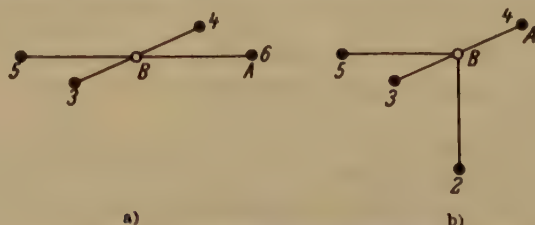
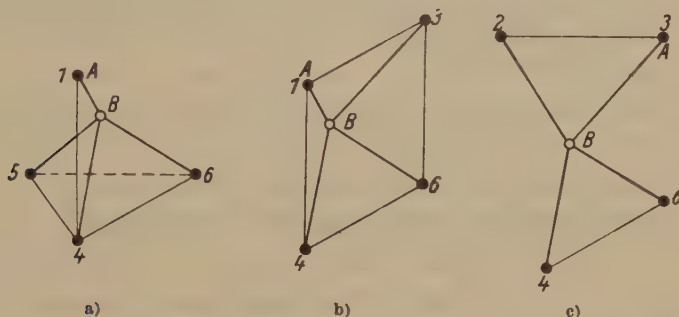


Fig. 3. Reduziertes NaCl-Schema.

b) Die Ausgangssubstanz sei Rotnickelkies:

Drei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten bestehen, die in den Fig. 4a, b) und c) dargestellt sind. Motiv a) ergibt mit der Zelle $\mathcal{A}_1 = 2a_1 + a_2$, $\mathcal{A}_2 = a_2 - a_1$, $\mathcal{C} = 3c$ die Typen Nr. 5 bzw. Nr. 6. Motiv b) ist enthalten in Nr. 1, Motiv c) führt zum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Typ.

Fig. 4. Reduziertes NiAs -Schema.

Die Betrachtung des A -Gitters allein ergibt beim kubisch-flächenzentrierten Gitter die Typen Nr. 3 und Nr. 4; bei der hexagonal dichtesten Packung wird man zu Nr. 1, 5, 6, und 2 geführt. Außerdem ergibt sich der Typus:

Nr. 12. LiJO_3 -Typ. ($AA'B_3$ -Typ)

$$A: [\overline{00\frac{1}{2}} \mid 00\frac{1}{2}] (D_3) \quad D_6^6, C_6^6, c = \frac{2}{3}\sqrt{2} = 0,9427 \text{ (theor. und exp.)}$$

$$A': [\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3} \mid \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}] (D_3) \quad Z = 2$$

$$B: [\frac{1}{3}\frac{1}{3}0 \mid \dots \mid \frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3} \mid \dots] (C_2) \quad [\text{Zachariasen (65)}]$$

Nr. 13.

$$A: [\frac{1}{3}\frac{1}{3}0] + [\frac{2}{3}\frac{2}{3}0] + [00\frac{1}{2}] + [\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}] + [\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}] + [\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}] + [\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}] + [\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}] + [00\frac{2}{3}] + [\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}] + [\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}] + [\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}]$$

$$B: [\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}] + [\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}] + [\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}] + [\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}] + [\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}] + [\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}] \quad c = 2\sqrt{2}, C_3^1.$$

Durch Nr. 12 ist man auf Verbindungen $AA'B_3$ aufmerksam gemacht worden. Zwei weitere derartige Typen, die sich aber von Nr. 1 nur durch die Besetzung durch A - und A' -Teilchen unterscheiden, sind:

$$\text{Nr. 12a } A: [\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3} \mid \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}], A': [\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3} \mid \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}], B: [\frac{1}{3}\frac{1}{3}0 \mid \dots \mid \frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3} \mid \dots] \\ c = \frac{2}{3}\sqrt{2}$$

$$\text{Nr. 12b } A: [\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3} \mid \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}], A': [\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3} \mid \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}], B: [\frac{1}{3}\frac{1}{3}0 \mid \dots \mid \frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3} \mid \dots]$$

Der LiJO_3 -Typ, Nr. 12a und b) sind die einzigen hexagonalen Strukturen $AA'B_3$, bei denen A und A' oktaedrisch von den B umgeben sind.

Rhomboedrische Strukturen dieser Art ergeben sich folgende:

1. G 4-Typ (Ilmenit, FeTiO_3) C_{3i}^2 , Γ_{rho} .

2. G 5-Typ (Perowskit-Typ, CaTiO_3 , kub., Strukturbericht, S. 300).

3. In der Struktur: $A: [\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}] (C_{3v})$, $A': [\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}] (C_{3v})$, $B: [\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3} \mid \curvearrowright]$ (rho. Koor.) C_{3i}^3 ,

befinden sich nur die A in Zentren von B -Oktaedern, während die A' trigonal-prismatisch [= konventionelle Bezeichnung, trig. bipyramidal in der logischen Bezeichnung, (41) VI] von den B umgeben sind.

Man könnte noch sämtliche Möglichkeiten für Strukturen $AA'B_3$ im kubischen System aufsuchen, wodurch die Untersuchung erschöpfender würde.

Analog zur Deduktion in Arbeit VIII, wo eine rhombische Struktur AB_3 mit doppelter hexagonaler Packung der B abgeleitet wurde, ergibt sich hier ebenfalls eine rhombische Struktur A_2B_3 .

Nr. 14. Rhombische Insel-Oktaeder-Struktur mit doppelter hexagonal-dichtester Packung.

$$A: [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \mid \cdots] + [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \mid \cdots] + [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \mid \cdots] + [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \mid \cdots]$$

$$B: [0\frac{1}{2}\frac{1}{2}] + [00\frac{1}{2}] + [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0] + [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}] (C_{2v}) + [0\frac{1}{2}\frac{1}{2}] + [0\frac{1}{2}\frac{1}{2}] \\ + [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}] + [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}] + [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0] + [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}] (Cs) + [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}] + [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}] (C_1)$$

$C_{2v}^{\frac{1}{2}}$, Γ_0 , $a:b:c = 4 \cdot 2\sqrt{\frac{2}{3}}:6:2\sqrt{3} = 1,089:1:0,577; = 0,948_5:1:0,354$
bei Vertauschung der a - und b -Achsen; $d_{AB}:d_A:d_B = 1:1,155:1,414$.

Nun existieren noch einige wichtige Verbindungen A_2B_3 , deren Bau durch die angegebenen Voraussetzungen nicht erfaßt wurde und die eine Erweiterung der Polyedermethode liefern. Es sind dies die folgenden Typen:

$D 52-La_2O_3$ -Typ. (Vgl. Str. 744.)

Hex., D_{3d}^3 , $Z = 4$, $A: \pm [\frac{1}{2}\frac{1}{2}u] (C_{3v})$, $B: (I) [000] (D_{3d}) + (II) \pm [\frac{1}{2}\frac{1}{2}v] (C_{3v})$

	a	c	c/a	u	v	d_{AB}	d_A	d_B	$d_{AB}:d_A:d_B$
La_2O_3	3,93	6,12	1,56	0,235	0,63	k. 2,42 m. 2,42	3,67 3,87	2,77	1: 1,52: 1,14 1: 1,60: 1,14
Ce_2O_3	3,88	6,06	"	"	"	k. 2,39 m. 2,39	3,62 3,82	2,74	1: 1,51 1: 1,60: 1,15
Pr_2O_3	3,85	6,00	"	"	"	k. 2,37 m. 2,37	3,60 3,79	2,72	1: 1,52 1: 1,59: 1,15
Nd_2O_3	3,84	6,01	"	"	"	k. 2,36 m. 2,36	3,59 3,78	2,71	1: 1,52 1: 1,60: 1,15
ideal.			1,93	0,211	0,578	(Lanthaniden- kontraktion)			1: 1,41: 0,92

Die La -Atome bilden ein $3N^2$ (Doppelschicht), die O -Atome ebenfalls ein $3N^2$, deren Punkte durch O_I -Lagen mit der darüber liegenden Schicht verbunden sind. Jede O_{II} -Doppelschicht liegt zwischen zwei La -Doppelschichten, jede O_I -Schicht in der Mitte einer La -Doppelschicht. Die Parameter sind derart, daß für die Umgebungszahl der B um A die Zahl 4 auftritt, die mittels eines Isogonpolyeders (Tetraeder) bei Gleichwertigkeit der B bei Verbindungen A_2B_3 nicht erreicht werden

kann. (Vgl. Fig. 5 mit Angabe der normierten Abstände und der Koordinationszahlen 4 bzw. 7.)

Im Strukturbericht sind als Idealfall angegeben die Parameter $v = 1 - 2u$, $c/a = 1,56$, $u = 0,194$, $v = 0,612$, wodurch ein A -Teilchen 7 B -Teilchen als nächste Nachbarn erhält. Hievon ausgehend kann man eine noch stärker idealisierte Struktur konstruieren, die aus zwei Schichten von lückenlos aneinandergereihten Oktaedern (CdJ_2 -Motiv) besteht, die parallel so übereinander gelagert werden, daß für ein A -Teilchen die Umgebungszahl 7 erreicht wird. Die Parameter müssen dazu die Werte $u = 0,211$, $v = 0,578$, $c/a = 1,93$ annehmen. Die A - und B -Punkte bilden ein $3N^2$ (B kein G !); die Abstandsverhältnisse werden $d_{AB} : d_A : d_B = 1 : 1,41 : 0,92$ ($d_B < d_{AB} < d_A$), während bei der beobachteten Struktur die Beziehung $d_{AB} < d_B < d_A$ gilt, die für einfache Verbindungen A_2B_3 die Regel ist. Der Idealfall ist also derart deformiert, daß die normalen Abstandsverhältnisse resultieren. (Vgl. Fig. 6.)

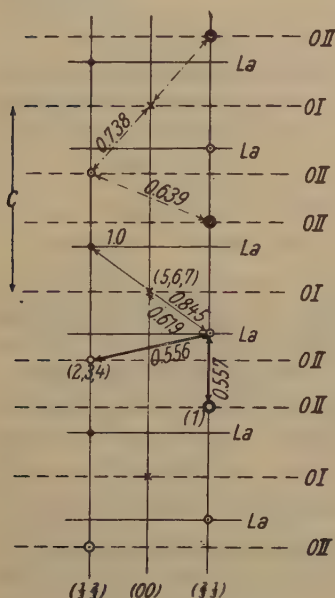


Fig. 5. La_2O_3 -Typus.

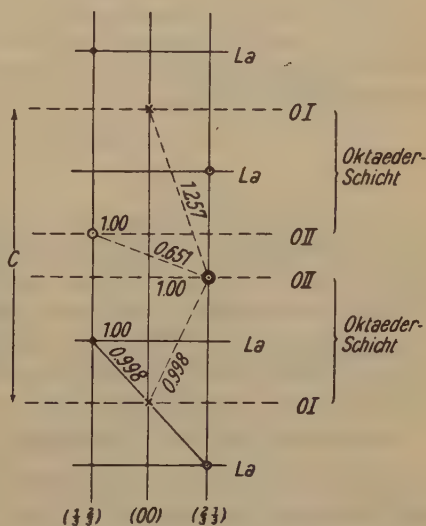


Fig. 6. Idealkonstruktion nach La_2O_3 .

Über die Kristallart B der Sesquioxyde seltener Erden ist nichts Genaues bekannt, außer daß sie optisch zweiaxig, pseudotrigonal sind. Dazu gehören: Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 . (Str. 261.)

Bixbyit-Typ. (Kristallart C der Sesquioxyde seltener Erden.)

Kub., T_h^1 , I_h'' , $Z = 16$,

$A: \pm [\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1} \mid \bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1} \mid \bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}] (8e) + [u0\bar{1}] (24e)$,

$B: [xyz]$.

	a	d_{AB}		a	d_{AB}		$d_{AB}:d_A:d_B$
$(Mn, Fe)_2O_3$	$9,3_{85} \pm 20$	2,01	Tb_2O_3	10,7 ₀	2,30	$(Mn, Fe)_2O_3$	k. 1,55 : 1,44 m. 1: 1,65 : 1,45
Mn_2O_3	$9,4_1 \pm 1$	2,02	Dy_2O_3	10,6 ₃	2,28	ideal.	1:1,633:1,155
Sc_2O_3	9,7 ₉	2,10	Ho_2O_3	10,5 ₉	2,27		
Y_2O_3	10,6 ₀	2,27	Er_2O_3	10,5 ₄	2,26		
In_2O_3	10,12	2,17	Tu_2O_3	10,7 ₀	2,31		
Sm_2O_3	10,85	2,33	Yb_2O_3	10,3 ₉	2,23		
Eu_2O_3	10,84	2,33	Cp_2O_3	10,3 ₇	2,25		
Gd_2O_3	10,7 ₉	2,32	Tl_2O_3	10,5 ₇	2,26		

Parameter für Bixbyit: $u = -0,030$, $x = 0,385 \sim 3/8$, $y = 0,145 \sim 1/8$, $z = 0,370 \sim 3/8$ [nach Pauling (48)]. Jedes A ist von 6 B umgeben, die aber nicht in den Ecken von Oktaedern sitzen, sondern in 6 Ecken eines Würfels; und zwar verhalten sich die (8e)- und (24e)-Punkte verschieden (vgl. Fig. 4, 5 bei Pauling) in bezug auf die Umgebungsform: Die Symmetriebedingung von (8e) ist C_{3i} (in T_h^7), diejenige von (24e) C_4 . Das Motiv von (8e) tritt beim Sb_2O_3 -Typ allein auf (s. dort). Der Bixbyit-Typus ist ableitbar aus den CaF_2 - bzw. ZnS (kub.)-Strukturen nach dem Schema:

$$AB_{2-\frac{2}{4}} = AB_{\frac{6-2}{4}} = AB_{\frac{1}{2}} = A_2B_3 + B \quad (CaF_2) \quad (ZnS, \text{ kub.})$$

durch Weglassen, bzw. Hinzufügen von B -Teilchen. Es ist möglich, daß die O -Atome statistisch über die Punktlagen verteilt sind; T_h^7 ergibt sich dann aus der Überlegung, daß T_h^7 die einzig mögliche kubische Raumgruppe ist, in der die Verschiebung der A gemäß $[\frac{u}{4}0\frac{1}{4}]$ möglich ist. (Vgl. Niggli, Diskontinuum, S. 434.)

Neben dem Oktaeder tritt also wie bei AB_3 auch der Würfel auf, von dessen Ecken nur 6/8 besetzt sind. Die B bilden ein Gitter.

[Nach Pauling (48); Str. 261.]

Es seien noch genannt die Substanzen:

Co_2O_3 (Str. 287, 771) hex., $a = 4,64$, $c/a = 1,24$. CoO -Linien sind stark; D 51-Linien schwach.

Ni_2O_3 (Str. 268) nur NiO -Linien.

Sb_2S_3 , rh., V_h^{16} , $Z = 4$, $a = 11,39$, $b = 11,48$, $c = 3,89$. Punktlagen unbekannt. (Str. 268.)

Legierungen:

$$\left. \begin{array}{l} Ag_2Au_3 \\ Ag_3Au_2 \end{array} \right\} \text{ kub. flz., } a = \begin{cases} 4,126 \\ 4,122 \end{cases} \text{ (Str. 511)}$$

Ag_2Cd_3 , kub. $a = 4,60$, $Z = 1$. (Str. 555)

$CuCr_3$, rh., $a:b:c = 0,511:1:2,08$ (pseudo-hex.)
 $a = 2,92$, $b = 5,52$, $c = 11,46$, $Z = 4$. (Str. 573)

Mg_2N_2 , kub., Γ'' , $a = 9,93$, $Z = 12$, Mg nicht gleichwertig, T_h^6 , O_h^{10} sicher ausgeschlossen. [Nach Hägg (22a).]

Mo_3Fe_3 , D_{3d} , D_3 , oder C_{3v} , hex., $a = 4,74$, $c = 25,6$, $Z = 8$ Moleküle. (Str. 526.)

Ni_3S_2 , kub., (?) , $Z = 1$.

W_2Fe_3 , rho., hex. Zelle, $a = 4,73$, $c = 25,76$, $Z = 8$. (Str. 527)

$La_3(MoO_4)_3$	$a = 3,78$	$c = 5,86$
$Co_3(MoO_4)_3$	3,77	5,89
$Pr_3(MoO_4)_3$	3,76	5,80 ₅
$Nd_3(MoO_4)_3$	3,74	5,79
$Sm_3(MoO_4)_3$	3,69	5,81

Pulveraufnahmen sehr ähnlich denen von $CaMoO_4$, tetr. Zelle, $Z = \frac{1}{2}$; wahre Zelle = Vielfaches der obigen; keine Parameter bestimmt. (Str. 790.)

$Pb_3(PO_4)_3$, hex., $a = 9,6$, $c = 7,1$, $Z = 3$.

$AA'B_3$ -Typen.

Nr. 12. $LiJO_3$ -Typ.

$a = 5,469 \pm 0,003$, $c = 5,155 \pm 0,005$, $c/a = 1,9427 = c/a$ theor.

$d_{AB} = 2,23$, $d_A = d_B = 3,15$; $d_{AB} : d_A : d_B = 1 : 1,41 : 1,41$ ($A \equiv A'$)

G 4-Ilmenit-Typ.

$FeTiO_3$	a	a
$MgTiO_3$	5,4 ₀	55° 1
$LiNbO_3$	5,4 ₇	55° 43'

Parameter unbekannt. (Str. 300.)

G 5-Perowskit-Typ.

$NaJO_3$ (ideal.), KJO_3 , $RbJO_3$, $CsJO_3$, $NaNbO_3$, $KNbO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $CdTiO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $CaSnO_3$, $YAlO_3$, $LaAlO_3$, $LaGaO_3$, $KMgF_3$, $KZnF_3$, $KNiF_3$, $CsCdCl_3$, $CsHgCl_3$. (Str. 303, 338.)

$BeSiO_3$, Linien von BeO und SiO (Str. 326.)

Enstatit = $(Mg, Fe) SiO_3$, V_h^{15} , $a = 18,20$, $b = 8,86$, $c = 5,20$, $Z = 16$ Moleküle. Wird Ca im Diopsid durch Mg ersetzt und die Zelle verdoppelt, so ergibt sich die Enstatit-Struktur. [Nach Warren-Modell (58).]

HJO_3 , rh. V , Γ_0 , $a = 5,53$, $b = 5,9$, $c = 7,7$, $Z = 4$, 15 unbekannte Parameter.

Tabelle I gibt einen Überblick über die Abstandsverhältnisse der wenigen bekannten Strukturtypen A_2B_3 . Tabelle II zeigt die Verteilung der Verbindungen auf die einzelnen Bautypen. Neben dem Oktaeder tritt bei etwas größeren Abständen der Würfel auf, von dem nicht alle Ecken besetzt sind; vielleicht würde

Tabelle I.
Zusammenstellung der bekannten Strukturen vom Typus A_2B_3 .

Nr.	Formel	d_{AB}	d_A	d_B	$d_{AB}:d_A:d_B$ (exp.)	$d_{AB}:d_A:d_B$ (theor.)	S (exp.)	S (theor.)	Anm.
2	$\alpha-Al_2O_3$	m. 1,92	m. 2,33	m. 2,76	m. 1:1,24:1,44	$(d_{AB} < d_A < d_B)$ 1:1,155:1,414	rho.	rho.	m. = mittl. Wert
	Fe_2O_3	m. 2,02	2,48	2,96	1:1,23:1,46	€	€	€	() bedeu- tet: mit
	(Cr_2O_3)	m. 2,0	2,43	2,85	1:1,24:1,42	€	€	€	$u = 0,4$
	(Ti_2O_3)	m. 2,0 ₈	2,5	2,9	1:1,22:1,41	€	€	€	$v = 0,3$
	(V_2O_3)	m. 2,0	2,38	2,88	1:1,19:1,44	€	€	€	berechnet.
	$(\alpha-Ga_2O_3)$	m. 2,0	2,42	2,85	1:1,21:1,42	€	€	€	
	(Rh_2O_3)	m. 2,05	2,52	2,93	1:1,23:1,43	€	€	€	
15	$\beta-Al_2O_3$						hex. kub. rho.		weites Nr. 2-Gitter
	$\gamma-Al_2O_3$								
	$\delta-Al_2O_3$								
	Sb_2O_3	m. 2,3 ₀	3,94	2,80	m. 1:1,69:1,22	1:1,633:1,455	kub.	kub.	
	As_2O_3	m. 2,2 ₀	3,8 ₅	2,8 ₃	m. 1:1,75:1,29	€	€	€	
	Zn_3P_3	2,46	nach theor. Verhältnis berechenbar				€	€	
	Zn_3As_3	2,52							
	Mg_3P_3	2,56							
	Mg_3As_3	2,64							
	Cd_3P_3	2,61							
D 52	Cd_3As_3	2,72							
	La_2O_3	m. 2,42	3,87	2,77	$(d_{AB} < d_B < d_A)$ 1:1,60:1,14	$(d_B < d_{AB} < d_A)$ (1:1,44:0,92)	hex.	hex.	(•••) = konstru- ierter Idealfall
	Ce_2O_3	2,39	3,82	2,74	1:1,60:1,15	€	€	€	
	Pr_2O_3	2,37	3,79	2,72	1:1,59:1,15	€	€	€	
	Nd_2O_3	2,36	3,78	2,71	1:1,60:1,15	€	€	€	

B-Typ	der Sesquioxyde seltener Erden	unbekannt						
Bixbyit- Typ	$(Mn, Fe)_2O_3$	m. 2,01	3,32	2,92	1 : 4,65 : 4,45	nach Idealfall berechenbar		kub.
	Mn_2O_3	2,02						
	Sc_2O_3	2,40						
	In_2O_3	2,47						
	Lu_2O_3	2,22						
	Yb_2O_3	2,23						
	Cp_2O_3	2,25						
	Tl_2O_3	2,26						
	Er_2O_3	2,26						
	Tm_2O_3	2,26						
	Y_2O_3	2,27						
	Ho_2O_3	2,27						
	Dy_2O_3	2,28						
	Tb_2O_3	2,30						
	Tu_2O_3	2,31						
	Gd_2O_3	2,32						
	Sm_2O_3	2,33						
	Eu_2O_3	2,33						
	Sb_2S_3	?	?	?	?		rho.	
	Legierungen							
	Molekülverbindungen							
G 4 G 5	Typus: $AA'B_3$; Li_2JO_3	2,23	3,16	3,16	1 : 4,44 : 4,41		1 : 4,444 : 4,414	hex.
	Ilmenit	?	?	?	?			
	Perowskit	4,90	3,29	2,18	1 : 4,73 : 4,41		1 : 4,732 : 4,414	kub.
	($A \equiv A'$)							

daß *B* einen einparametrischen gitterhaften Zusammenhang aufweist, auch wenn er nicht durch Isogonalpolyeder hergestellt werden kann, ist weitgehend erfüllt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Niggli danke ich herzlich für seine vielen Anregungen und Richtunggebung dieser zwei Arbeiten (Diplomarbeit an der E.T.H.); ebenso Herrn Dr. Brandenberger für Hilfe in zahlreichen Einzelfragen.

Zürich, den 8. November 1934.

Mineralogisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule und Universität.

Eingegangen den 20. April 1932¹⁾.

Anhang:

Über die Bezeichnungsweise der Konstanten von Gittertypen $A_n B_m$.

Von P. Niggli, Zürich.

In einer Arbeit zur Gittertheorie der Ionenkristalle haben neuerdings M. Born und J. E. Mayer²⁾ den Unterschied der Gitterenergien zweier Modifikationen auf Größen zurückgeführt, welche (neben den individuellen Ioneneigenschaften und den Summationszahlen) von uns in der Serie der Abhandlungen zur Stereochemie der Kristalle und ihrer Bauzusammenhänge als wesentlich hingestellt wurden. Im Gegensatz zu früheren Ansätzen, die nur die Koordinationszahlen erster Sphäre und das Radienverhältnis der Ionen benutzten, zeigte sich, daß die Abstände erster und zweiter Sphäre (bzw. ihr Verhältnis) und die Koordinationszahlen erster und zweiter Sphäre ausschlaggebend sind, sowohl für das wichtige Abstoßungspotential, als auch für die Summationsglieder der van der Waalsschen Kräfte. Die Bedeutung der Größe des Abstoßungspotentials sowie der Koordinationsverhältnisse wird in ganz ähnlicher Weise umschrieben, wie das in der V. Mitteilung unserer Serie geschah. In den Ansätzen von Born und Mayer kommt das Radienverhältnis der Ionen, mit dessen Hilfe ja z. B. die Polymorphie *CsCl-NaCl* völlig unerklärbar ist, als solches nicht vor; hingegen wird zur Kennzeichnung der verschiedenen Ionen *A* und *B* neben der Polarisierbarkeit noch die Differenz der Ionenradien δ benutzt. Da in der Born-Mayerschen

1) Wegen Diplomprüfung konnte die Arbeit nicht früher dem Druck übergeben werden. 2) Z. Physik 75, 1. 1932.

Abhandlung nur systemssymmetrische Verbindungen A_1B_1 betrachtet wurden, war für diese $d_A = d_B$ und das Verhältnis $\frac{d_A}{d_{AB}} = \frac{d_B}{d_{AB}}$. Born nennt $d_{AB} = r$, das Verhältnis $\frac{d_A}{d_{AB}} = \frac{d_B}{d_{AB}}$ bezeichnet er mit a .

Die Koordinationszahlen erster und zweiter Sphäre, die im betrachteten Spezialfall für A und B gleich sind, werden mit M und M' symbolisiert. Es ist sicherlich zweckmäßig, unsere Bezeichnungsweise mit derjenigen der Kristallphysiker zu vergleichen, die allerdings für Ionenkristalle A_nB_m einer Erweiterung bedarf. Ohne weiteres können auch wir bei gitterhaftem Zusammenhang für d_{AB} , d. h. für den kleinstmöglichen Abstand ungleichartiger Ionen, die kurze Bezeichnung r bzw. r_0 übernehmen.

$\frac{d_A}{d_{AB}}$ sei gleich a , $\frac{d_B}{d_{AB}}$ sei b genannt, sofern es von a verschieden ist.

Bei den Koordinationszahlen müssen wir allgemein M_a , M_b , M'_a , M'_b unterscheiden, sofern $M_a \neq M_b$ bzw. $M'_a \neq M'_b$ ist. Eine Formel, wie die für den idealen Sb_2O_3 -Typus der vorangehenden Abhandlung von Nowacki, hat somit folgende Bedeutung:

$$\begin{array}{ccccc} A & 6 & g & 4 & B \\ \downarrow & & & \downarrow & \\ 12 & G & & 4 & G \end{array} = \begin{array}{ccccc} M_a & & g & & M_b \\ \downarrow & & & \downarrow & \\ M'_a & G & & M'_b & G, \end{array}$$

wobei g und G nur »gitterhafter Zusammenhang« bedeuten. Das dort angegebene Verhältnis $d_{AB} : d_A : d_B = 1 : 1,633 : 1,155$ kann dann gekürzt geschrieben werden: $a = 1,633$, $b = 1,155$. In der Substanztafel ist statt $d_{AB} = r$ zu schreiben.

Eingegangen den 18. Mai 1932.

Kristallographische Untersuchungen am Hydrocinchonin-dihydrobromid $C_{19}H_{24}ON_2 \cdot 2HBr$.

Von

Fritz Spaenhauer in Basel.

(Mit 2 Textfiguren.)

Das Material zu der vorliegenden Untersuchung wurde mir von Herrn Prof. Emde, Königsberg, zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um eine neu dargestellte Substanz aus der Gruppe der Chinaalkaloide¹⁾.

Die Länge der von Emde gezüchteten Kristalle schwankt je nach der Fraktion zwischen 1 mm und 10 mm. Am häufigsten sind Individuen von etwa 3 mm Durchmesser. Sie sind durchsichtig und zeigen hohen Glanz. Infolge einer langsamen Abspaltung von Brom unter dem Einfluß des Lichtes besitzen sie oft eine rötliche Farbe.

Kristallographisches.

Kristallklasse: Rhombisch (bisphenoidisch)

$$a : b : c = 0.9793 : 1 : 0.8486$$

	ber.		gem.	
040 : 110	—	—	45°	36'*
110 : 210	48°	49'	48	09
210 : 2 $\bar{1}$ 0	52	40	52	48
110 : 1 $\bar{1}$ 0	88	48	88	42
101 : 1 $\bar{0}$ 1	—	—	81	42*
010 : 011	49	45	49	41
011 : 012	47	48	47	45

Habitus. Die kleineren Kristalle sind meist isometrisch ausgebildet oder zeigen schwache Abplattung, die größeren sind oft nach der *c*-Achse gestreckt, häufig auch tafelig nach der Aufwachsfläche. Diese ist in den meisten Fällen 010, hie und da auch eine andere, was eine starke Verzerrung der betreffenden Individuen zur Folge hat. Sehr oft läßt

1) Über die chemischen Verhältnisse siehe: Emde, *Helv. chim. Acta* 15, 557. 1932.

sich Zonarstruktur beobachten. Fig. 1 gibt den etwas idealisierten Habitus der nach der c -Achse gestreckten Kristalle wieder.

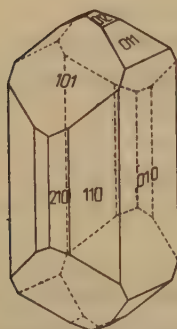


Fig. 1. Kristallform.

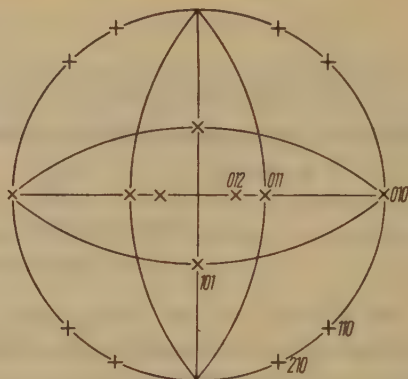


Fig. 2. Stereographische Projektion.

Hydrocinchonin-dihydrobromid.

Beobachtete Formen. Es wurden im ganzen 12 Kristalle — die meisten beidseitig — mit dem Zweikreisgoniometer ausgemessen. Die Flächen liefern im allgemeinen recht gute Reflexe, doch sind doppelte und mehrfache Signale ziemlich häufig. Es wurden folgende Formen beobachtet: Das Längspinakoid 010, die aufrechten Prismen 110 und 210, die Längsprismen 011 und 012 und das Querprisma 101. Trotzdem auch sämtliche nicht gemessenen Individuen mit der Lupe daraufhin untersucht wurden, konnte keine Fläche allgemeiner Lage gefunden werden, so daß es nicht möglich war, durch die Messung zu entscheiden, in welcher Klasse die Substanz kristallisiert.

Das Längspinakoid 010 ist immer vorhanden und oft die vorherrschende Form, besonders wenn sie zugleich Aufwachsfläche ist. In diesem Fall besitzt sie meist treppenförmige Gestalt mit vorauseilendem Kantenwachstum. In den meisten Fällen lassen sich auf der Fläche 010 schon von bloßem Auge 4 Vizinalen erkennen, die zusammen eine flache vierseitige Pyramide von rhombischer Symmetrie bilden. Im Reflexionsgoniometer liefern sie 4 außerordentlich scharfe Signale, allerdings von unterschiedlicher Stärke. Zwei der Vizinalen liegen in der aufrechten Zone und bilden miteinander einen Winkel von $22'$, die beiden andern gehören der Längszone an; ihre Positionen liegen im Maximum $1^\circ 25'$ auseinander. Auch die bei den andern Formen etwa auftretenden mehrfachen Signale sind wahrscheinlich auf Vizinalflächen zurückzuführen,

ebenso auch die hier und da von Kristall zu Kristall stark voneinander abweichenden Positionen entsprechender Flächen. Auf diese Tatsache hat kürzlich G. Kalb¹⁾ aufmerksam gemacht.

Von den aufrechten Prismen ist die Form 110 stets vorhanden; 210 kann fehlen und ist immer schmal. Von den Längsprismen ist 011 am häufigsten, bei den aufgewachsenen Kristallen aber meist nur einseitig ausgebildet. 012 ist ziemlich selten und immer sehr klein. Das Querprisma 101 tritt bei allen Individuen auf und kann sehr groß werden. Fig. 1 zeigt einen Kristall mit allen gefundenen Formen.

Die Symmetrie der Kristalle ist rhombisch, nähert sich aber stark der tetragonalen, da a - und b -Achse fast gleich lang sind. Die Flächenverteilung hingegen ist typisch rhombisch.

Physikalische Eigenschaften. Alle größeren Kristalle sind von Spaltflächen durchzogen. Spaltrichtungen sind die drei Pinakoide und die Form 101. Relativ am besten ist die Spaltbarkeit nach 010 und 101, doch sind gute Spaltblättchen mit glatten Flächen schwer zu erhalten. Beim Erhitzen dagegen zerfallen die Kristalle leicht in Spaltstücke.

Um Anhaltspunkte über die Symmetrie zu erhalten, wurden auch Ätzversuche angestellt. Bei langsamem Auflösen in einer verdünnten Lösung der Substanz konnten auf der Fläche 010 kleine rechteckige pyramidenförmige Ätzgrübchen festgestellt werden, deren Begrenzungsflächen in der aufrechten und in der Längszone liegen. Sie besitzen also holuedrische Symmetrie und analoge Form wie die auf der gleichen Fläche auftretenden Vizinalpyramiden. Auf den anderen Flächen entstanden keine Ätzfiguren.

Untersuchungen auf Pyroelektrizität verliefen negativ.

Trotzdem eine Hemiedrie nicht nachgewiesen werden konnte, ist das Hydrocinchonin-dihydrobromid in die bisphenoidische Klasse zu stellen, da es eine stark optisch aktive Substanz ist.

Optisches.

Die Kristalle sind zweiachsig positiv. Brechung und Doppelbrechung sind hoch. Mit dem Abbeschen Kristallrefraktometer wurde für Natriumlicht festgestellt: $n_a = 1.601$, $n_\beta = 1.632$, $n_\gamma = 1.733$; infolgedessen ist $n_\gamma - n_a = 0.132$. Daraus berechnet sich $2V = 62^\circ$. $n_\gamma = c$, $n_\beta = a$, $n_a = b$; Achsenebene ist 100. Beim Pulverisieren erhält man selten orientierte Blättchen; am ehesten noch solche, die den Austritt der

1) Z. Krist. 81, 342. 1932.

negativen stumpfen Mittellinie zeigen. Nach Emde¹⁾ beträgt das Drehungsvermögen der Substanz in Wasser für $c = 5.0223$: $[\alpha]_D^{20} + 142^\circ$; $[M]_D^{20} + 650^\circ$.

Es sind bis jetzt eine große Anzahl von Chinaalkaloiden kristallographisch untersucht worden, und es hat sich dabei ergeben, daß gewisse isomorphe Reihen existieren. So zeigt auch das vorliegende Hydrocinchonin-dihydrobromid sehr enge Verwandtschaft mit dem von Traube²⁾ gemessenen Cinchonin-dihydrobromid $C_{16}H_{22}ON_2 \cdot 2HBr$. Dieses Salz kristallisiert rhombisch bisphenoidisch und Traube gibt das Achsenverhältnis $a : b : c = 0.8477 : 1 : 1.8893$ und folgende beobachteten Formen an: 110, 001, 101 und $\bar{1}\bar{1}1$. Reduziert man in diesem Achsenverhältnis die Einheit für die c -Achse auf die Hälfte und vertauscht man die a -Achse mit der c -Achse, so erhält man für die beiden Substanzen sehr ähnliche Werte, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Cinchonin-dihydrobromid $0.9446 : 1 : 0.8477$

Hydrocinchonin-dihydrobromid $0.9793 : 1 : 0.8486$

Die beiden Salze scheinen also miteinander isomorph zu sein, trotzdem der Habitus ein ganz anderer und nur eine Form beiden gemeinsam ist, nämlich 011 (in der Traubeschen Aufstellung 110). Chemisch unterscheiden sich die beiden Substanzen dadurch, daß eine Doppelbindung durch Anlagerung von Wasserstoff gelöst ist. Es ist ferner noch bemerkenswert, daß das Cinchonin-dihydrobromid einwandfrei bisphenoidisch kristallisiert, was nach dem Pasteurschen Gesetz auch für das Hydrocinchonin-dihydrobromid zu erwarten ist, aber hier nicht nachgewiesen werden konnte.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Basel.

Eingegangen den 20. Mai 1932.

1) Vgl. Anmerkung 1 auf Seite 113.

2) Z. Krist. 20, 602. 1898.

Letovicit, ein neues Mineral und seine Begleiter.

Von

J. Sekanina in Brno (Č. S. R.).

(Mit 3 Textfiguren.)

Nach der Auffindung des Rosickýites¹⁾ interessierte mich die Frage, in welchen Modifikationen der Schwefel in Mähren vorkommt. Um diese Tatsache zu entscheiden, habe ich eine größere Anzahl von mährischen Schwefelstufen aus der mineralogisch-geologischen Abteilung des mähr. Landesmuseums in Brno untersucht. Herrn Kustos Dr. Zd. Jaroš, sowie Herrn Direktor Dr. B. Kučera und Dr. E. Burkart, deren Material ich benutzt habe, gilt mein herzlichster Dank. Auch meinem Lehrer Universitätsprofessor Dr. V. Rosický, in dessen Institut diese Arbeit durchgeführt wurde, danke ich vielmals für die Überlassung der Meßapparate und gleichfalls für seine vielen wertvollen Ratschläge.

Diese Abhandlung enthält nur die wichtigsten Ergebnisse von allgemeinem Interesse. Dies ist besonders die Entdeckung der natürlichen Verbindung $H(NH_4)_2(SO_4)_2$. Ich habe dieses neue Mineral nach seinem Fundorte Letovice in Mähren Letovicit genannt. Ebenso wie der weiter unten erwähnte Schwefel ist es ein Produkt des Haldenbrandes.

Fast alle Schwefelvorkommen in Mähren (ČSR.), die aber größtenteils gar keine praktische Bedeutung haben, muß man als Produkt der Schwefelkieszersetzung ansehen. Dabei kann man zwei Haupttypen unterscheiden:

1. Zastávkatypus, dessen Schwefel auf brennenden Kohlenhalden und Flözen als rezentes Sublimat entsteht,
2. Lhotatypus, bei welchem die Umwandlungsprozesse bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden.

Den Schwefel des ersten Typus findet man auch jetzt noch auf den Halden des Rosic-Oslavaner Steinkohlenreviers. Daneben war er früher auf den jetzt verlassenen Kohlengruben in der Umgebung von Letovice und Boskovice sehr häufig. Die betreffenden Schichten gehören zum Cenoman. Die dortige Kreidekohle, von ganz geringer Qualität, war stellenweise so reich an Schwefelkies (Pyrit und Markasit), daß z. B. bei Obora und Valchov seinerzeit eine Alaunerzeugung im Betriebe war. Diese Kohle hatte eine große Neigung zur Selbstentzündung, und in diesem Falle bildeten sich an den Haldenoberflächen Überzüge und

1) J. Sekanina, Rosickýit, die natürliche γ -Schwefelmodifikation. Z. Krist. 80, 174. 1931.

Krusten von Schwefel. Solche ähnliche Verhältnisse bestanden auch auf der Lokalität „Písečná“, eine $\frac{1}{2}$ Stunde östlich von Letovice¹⁾, wo zum letztenmal im Jahre 1919 Kohle abgebaut wurde. Von dieser Lokalität stammt das im Folgenden beschriebene Material.

Die Stufen bestehen aus schieferiger Kohle und Kohlenletten, zerfallen leicht und sind von Schwefelanflügen bedeckt. Der Schwefel bildet kugelige, moos- und knospenförmige, auch stalaktitische Aggregate. Diese bestehen aus sehr feinen Kriställchen der α -Modifikation. Mehrere Kriställchen sind gewöhnlich parallel verwachsen und können zusammen goniometrisch untersucht werden. Ich habe bei ihnen folgende Formen festgestellt: {001}, {011}, {111}, {113}.

Daneben kommen stengelige oder nadelige Kriställchen vor, welche trübe und zerbrechlich sind. Die goniometrische Untersuchung ist durch die schlechte Qualität der Flächen sehr erschwert. Auf einem Säulchen wurden Flächen gemessen, deren Position den Formen {110} und {011} des β -Schwefels entspricht. Die Oberfläche dieser Kriställchen ist korrodiert und oft von aufgewachsenen Individuen der α -Modifikation bedeckt. Unter dem Mikroskop sind sie deshalb wenig durchsichtig. Einige der etwas abgeplatteten Kriställchen löschen einheitlich oder undulös aus. Die Auslöschungswinkel gegenüber der Längsrichtung sind sehr verschieden; ich habe 5—42° beobachtet. Es gibt auch Kristalle, die in mehrere unabhängig voneinander auslöschende Partien zerfallen. Der diese Säulchen bildende Schwefel wurde stets als α -Schwefel bestimmt. Diese Beobachtungen zeugen davon, daß es sich um Para- und Perimorphosen von α -Schwefel nach β -Schwefel handelt.

Viel interessanter sind die Schwefelparamorphosen, die ich auch auf anderen mährischen Lokalitäten des ersten Typus gefunden habe. Sie bestehen heute insgesamt aus rhombischem α -Schwefel. Es sind tetragonale Täfelchen etwa 1 mm groß, gewöhnlich sehr dünn, besonders am Rande (s. Fig. 1). Diese sitzen am Ende der stalaktitischen oder knospenförmigen Aggregate des α -Schwefels auf. Ihre rechtwinkligen Ecken, unter dem Mikroskop gemessen, sind oft von kürzeren Seiten abgestumpft, die mit den Seiten des ursprünglichen Tetragons einen Winkel von 45° bilden. Eine Fläche der Täfelchen ist eben und glatt, die Gegenfläche ist dagegen meistens gegen ihre Mitte zu terrassenartig erhöht und weist rippenförmige Streifung auf, die mit den Seiten des Viereckes parallel läuft. Diese Kristallseite gibt im Reflexgoniometer sehr undeutliche Reflexbilder in Form von vier senkrecht zur seitlichen

1) Diese Lokalität ist von dem Fundorte des Rosickýit verschieden.

Begrenzung sich erstreckenden Lichtstreifen. Ein Täfelchen, dessen Form Fig. 2 zeigt, hat in seinen Randpartien einstellbare Signale gegeben.



Fig. 1. Paramorphosen nach β -Schwefel von Letovice (etwa 200fach).

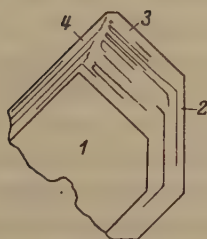


Fig. 2.

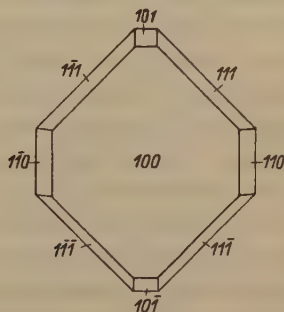


Fig. 3.

Fig. 2. Paramorphose nach β -Schwefel von Letovice. (Nach vorn ist der gestreifte Kristall von einer glatten Fläche begrenzt.)

Fig. 3. Ein schematischer Kristall des β -Schwefels, dessen Form den Paramorphosen von Letovice entspricht.

Es wurde die gut reflektierende Tafelfläche 1 im Pol des Goniometers justiert und gemessen:

Fläche:	φ'	ϱ'	Signal der Fläche 3 war sehr undeutlich.
1.	$0^\circ -'$	$0^\circ -'$	
2.	$0^\circ 03'$	$45^\circ 33'$	
3.	$45^\circ -'$	$51^\circ 51'$	
4.	$134^\circ 56'$	$51^\circ 45'$	

Diese Winkel nähern sich genügend denen, welche für β -Schwefel gefunden wurden. Nach W. Muthmann¹⁾ beträgt $\{100\}:\{110\} = 44^\circ 44'$, $\{100\}:\{111\} = 51^\circ 52'$. Auch die tetragonale Form unserer Pseudomorphosen entspricht dem Achsenverhältnisse des β -Schwefels ($a:b:c = 0,99575:1:0,99983$), wenn wir sie als Täfelchen nach $\{100\}$ betrachten. Die Täfelchen sind dann von den Kombinationskanten $\{100\}:\{011\}$, $\{100\}:\{001\}$, $\{100\}:\{010\}$ begrenzt (siehe auch Fig. 3, welche eine, unseren Pseudomorphosen entsprechende Kristallform des β -Schwefels veranschaulicht). Ganz ähnliche nach $\{100\}$ tafelige Formen hat auch U. Panichi²⁾ aus dem Krater Vulcano beschrieben und photographiert. Man kann also die mährischen pseudotetragonalen tafeligen Schwefelkristalle als Paramorphosen von α -Schwefel nach der ursprünglichen β -Modifikation ansehen.

Ihre paramorphe Beschaffenheit ist besonders im Mikroskop zwischen gekreuzten Nikols sichtbar. Obwohl einige Täfelchen scheinbar einheitlich auslöschen, besitzen sie, näher betrachtet, eine undulöse Auslöschung. Die optische Orientierung ist bei einzelnen Kriställchen ganz verschieden; jedes Kristallindividuum löscht in einer anderen Position aus. Öfters zerfällt der Kristall in mehrere, abweichend und selbständig auslöschende Partien, ganz so, wie ich es bei der Umwandlung des γ -Schwefels beschrieben habe³⁾. Einige Täfelchen sind von einer Menge von kleinen α -Schwefelkriställchen umwachsen, so daß hier auch eine Perimorphose stattfindet. Auch hypoparallele Verwachsung mehrerer Täfelchen kann man beobachten. Da die untersuchten Stufen viele Jahre alt sind, hat sich aller β -Schwefel schon in die stabile α -Modifikation umgesetzt. Ich hoffe aber, daß es auf anderen Lokalitäten gelingen wird noch frische, nicht umgewandelte Exemplare zu finden und die obigen Beobachtungen noch zu ergänzen. Man könnte diese Pseudomorphosen als Paramorphosen nach einer in der Natur noch unbekannten, evtl. tetragonalen Schwefelmodifikation erklären. Diese Auslegung ist aber wenig wahrscheinlich.

Auf einer dieser Stufen habe ich ein Gipskriställchen gefunden, das in der vertikalen Zone die Formen $\{010\}$, $\{110\}$, $\{350\}$, $\{120\}$, $\{130\}$ aufwies.

In Gesellschaft mit den oben beschriebenen Schwefelkristallen habe ich auf derselben Stufe kleine Mengen eines farblosen, etwas trüben

1) W. Muthmann, Untersuchungen über den Schwefel und das Selen. Z. Krist. 17, 336. 1890.

2) U. Panichi, Sullo zolfo di Vulcano (Isole Eolie). Atti Accad. Gioenia Sci. natur. Catania. 5. 1912.

3) l. c. S. 185.

Minerals gefunden, welches ich nach der Paragenesis zuerst für Salmiak, nach einer qualitativen Prüfung für Mascagnin hielt. Die optische Untersuchung aber zeigte, daß es mit dem künstlichen $H(NH_4)_3(SO_4)_2$ identisch ist, und daß es sich daher um ein neues Mineral handelt. Nach seinem Fundorte habe ich es Letovicit benannt.

Letovicit bildet nach {001} tafelige, etwa 1 mm große Kriställchen, leider ohne seitliche Begrenzung, mit korrodierter Oberfläche, welche teils unregelmäßig miteinander verwachsen sind. Auch gibt es körnige Aggregate. Teils bildet er die Unterlage des Schwefels, ist also in diesem Falle älter, andernfalls umschließt er auch die Schwefelkörner und ist daher jünger. Wahrscheinlich erfolgte hier eine gleichzeitige Ausscheidung beider Stoffe.

Das Mineral ist farblos oder etwas trübe, infolge mancher Einschlüsse, welche auch die Dichte vermindern. Mittels der Suspensionsmethode (Azetylentetrabromid + Benzol) habe ich $D = 1,81$ bestimmt (bei der künstlichen Verbindung gibt B. Goßner¹⁾ 1,831 an). Der Bruch ist uneben, Spaltbarkeit nach {001} gering.

Doppelbrechung in der Ebene {001} niedrig. Optischer Charakter negativ; schief zu dieser Fläche tritt als erste Mittellinie der Brechungsindex α aus. Die Neigung der Achsenebene (welche senkrecht zu {010} steht) und der Achsenwinkel sind dieselben wie bei der künstlichen Verbindung. Die Brechungsexponenten konnte ich nur mittels der Immersionsmethode bestimmen und fand für Letovicit $\alpha = 1,501$, $\gamma = 1,526$. Für künstliches $H(NH_4)_3(SO_4)_2$ habe ich $\alpha = 1,499$, $\gamma = 1,526$ gefunden. Die Platten und Körnchen des Letovicites zwischen gekreuzten Nikols betrachtet, erschienen stets als Aggregat mehrerer Individuen mit verschiedener optischer Orientierung. Manche Bruchstücke zeigen Zwillingslamellierung. Die Lamellen haben nur eine Richtung, durchschneiden sich nicht, stellenweise keilen sie aus, wie es z. B. bei den Plagioklasen der Fall ist. Ob es sich um mimetische Zwillingslamellierung handelt, die B. Goßner am künstlichen $H(NH_4)_3(SO_4)_2$ beschrieben hat, konnte ich nicht entscheiden.

Im Wasser ist Letovicit leicht löslich. Beim Glühen verflüchtigt er sich leicht und vollständig. Es bleibt nur ein kaum sichtbarer dunkler Rückstand, der wahrscheinlich von den Beimengungen herrührt.

Die Mikroreaktionen auf Schwefelsäure und Ammonium sind sehr stark positiv. Andere Elemente, wie *K*, *Na*, *Mg*, *Fe*, *Al* habe ich trotz wiederholten Prüfungen nicht gefunden.

1) B. Goßner, Untersuchung polymorpher Körper. Z. Krist. 38, 159. 1904.

Da die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Letovicites mit denen des künstlichen $H(NH_4)_3(SO_4)_2$ übereinstimmen, ist die Identität beider Stoffe unzweifelhaft. Die geringe Materialmenge gestattet vorläufig keine quantitative Analyse dieses Mineralen.

Was seine Genesis betrifft, war sie wohl eine ähnliche wie bei der nachfolgend beschriebenen künstlichen Darstellung. Es bildete sich beim Haldenbrand wahrscheinlich zuerst normales Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$, also Mascagnin. Durch die Einwirkung von H_2SO_4 bei hoher Temperatur ist dieses normale Salz in das saure Triammoniumdisulfat übergegangen. Dieses sublimierte dann und kristallisierte als Letovicit aus.

Zwecks Vergleichung des Letovicites mit dem künstlichen Salz wurde im chemischen Laboratorium unseres Institutes die künstliche Verbindung $H(NH_4)_3(SO_4)_2$ dargestellt. Herrn Assistent Dr. Jar. Kokta danke ich für die Mithilfe.

B. Goßner (l. c.) schreibt, daß „nach Mitscherlich (Pogg. An. 39, 195. 1836) das Salz beim Erkalten einer heißgesättigten wässerigen Lösung von $SO_4(NH_4)_2$ entsteht, welche 1 Mol. $SO_4(NH_4)_2$ und 1 Mol. SO_4H_2 enthält“. Tatsächlich aber enthält diese Abhandlung Mitscherlichs keine solche Angabe. Wenn wir das angegebene Molekularverhältnis 1 H_2SO_4 : 1 $(NH_4)_2SO_4$ verwendeten, erhielten wir aus der Lösung stets nur HNH_4SO_4 . Triammoniumsulfat wurde folgendermaßen erhalten: Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ wurde mit konzentrierter H_2SO_4 im Molekularverhältnis 3 : 1 gemischt. Diese Mischung wurde erwärmt, bis sie (bei etwa 200° C) in eine klare Flüssigkeit überging. Beim Erkalten entstand eine feine kristallinische kompakte Masse, welche in einer kleinen Menge heißen destillierten Wassers gelöst wurde. Beim allmählichen Auskühlen dieser Lösung scheiden sich die pseudohexagonalen Täfelchen des Triammoniumdisulfats aus.

Brno, Mai 1932, Mineralogisches und Petrographisches Institut der
Masaryk-Universität.

Eingegangen den 23. Mai 1932.

The Crystal Structure of Nickel Sulphate Hexahydrate, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$.

By

C. A. Beevers and H. Lipson in Liverpool.

(With 5 figures.)

1. Introduction.

The analysis of this crystal was initially undertaken in the hope of proving a clue to the structure of the heptahydrate of nickel-sulphate ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$), which is interesting as an example of a paramagnetic crystal. However, although the complete structure of the heptahydrate is not yet known, the structure of the hexahydrate is in itself of sufficient interest to warrant publication.

$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ crystallises in two modifications, one belonging to the tetragonal system, and the other to the monoclinic system. This research deals only with the tetragonal form.

2. Crystallography.

Crystals of $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ may be grown from an acid solution of nickel sulphate. The tetragonal modification is formed by slow evaporation at ordinary temperatures, while the monoclinic modification is formed at higher temperatures. The tetragonal crystal belongs to the trapezohedral class, and its axial ratios are given by Groth¹⁾ as

$$a : c = 1 : 1.912.$$

The most frequently occurring forms are {001} and {111}. The crystals are usually tabular parallel to (001) and cleavage is very good parallel to this plane.

3. Unit Cell, Lattice, and Space Group.

Rotation photographs taken with approximately cylindrical crystals showed that the c spacing was 18.3 Å, and the a spacing 9.61 Å. All

1) Groth, Chem. Kryst. 2, 423.

spots having $h + k$ odd were found to be absent, indicating a centring of the squared faces of the unit cell. In order to minimize the labour of analysing the rotation photographs, therefore, the a and b axes were rotated through 45° , so as to use the simpler unit cell. Rotation photographs about the new a and b axes verified that the new value of a_0 was equal to

$$9.61 / \sqrt{2} = 6.80 \text{ \AA}.$$

The unit cell has therefore a volume of

$$6.8 \times 6.8 \times 18.3 \text{ \AA}^3.$$

Now the mean of the specific-gravity determinations recorded by Groth is 2.07, so that the number of molecules of $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in the unit cell turns out to be four.

The rotation photographs show many spots for which $h + k + l$ is odd, so that the lattice is the simple tetragonal lattice T_1 .

The following tables give the intensities of the orders of (001) and (100), the intensities being placed in the eight classes: very-strong (v-s), strong (s), medium-strong (m-s), medium (m), weak-medium (w-m), weak (w), very-weak (v), and zero (0).

Table I.
Observed intensities of ($h00$).

h	1	2	3	4	5	6	7	8
Strength	0	s	0	w	0	0	0	w-m

Table II.
Observed intensities of ($00l$).

l	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Strength	0	0	0	v. s	0	0	0	v	0	0	0
l	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Strength	s	0	0	0	m-s	0	0	0	m-s	0	0

The (100) spacing is therefore halved and the (001) spacing quartered.

The space group is therefore D_4^4 or D_4^8 , these space groups being enantiomorphous¹). The symmetry elements of the structure are shown in figure 1, which is a copy of the Astbury and Yardley figure no. 116, with a shift of $\frac{1}{2}a_0$.

The equivalent points of D_4^4 are as follows:

1) Astbury and Yardley, Phil. Trans. 224, 221. 1924.

Four equivalent points:

$$a) (u u 0) \quad (\bar{u} \bar{u} \frac{1}{2}) \quad (\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{3}{4}) \quad (\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{4})$$

Eight equivalent points:

$$b) (x y z) \quad (\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4} + z) \quad (\bar{x} \bar{y} \frac{1}{2} + z) \quad (\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} + z) \\ (\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4} - z) \quad (\bar{y} \bar{x} \frac{1}{2} - z) \quad (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4} - z) \quad (y x z).$$

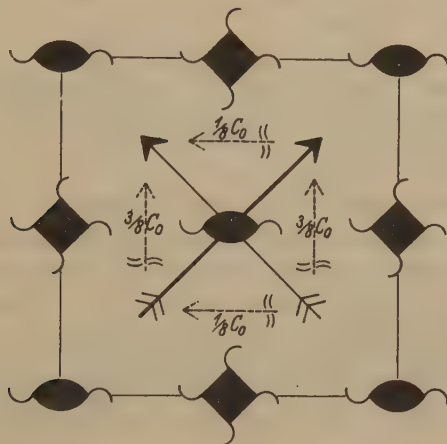


Fig. 1. The symmetry elements of D_4^h .

4. The Crystal Structure : Preliminary Considerations.

It follows that the Ni and S atoms must lie on the positions a), i. e. on the dyad rotation axes of the cell.

The sulphate oxygens must build up into tetrahedra around the sulphur, and the tetrahedra must have their rotation axes coincident with the rotation axes of the structure. Thus none of the sulphate oxygens lies on the rotation axes; they must be in two sets of eight given by the positions b) with two sets of parameters $(x y z)$.

There are twenty-four water molecules in the unit cell. If we take the distance between sulphate oxygens to be 2.5 \AA , between sulphate oxygen and water to be 2.7 \AA , and between water and nickel to be 2.1 \AA , then if we put two water molecules on the rotation axes the length of the diagonal of the unit cell would need to be 10.7 \AA instead of 9.61 \AA . There cannot therefore be two sets of water molecules on a). Since there cannot be only one set of waters in special positions the twenty-four must lie on three sets of the general positions b).

Thus for the complete definition of the structure we require 17 parameters, one each for the Ni and S , six for the sulphate oxygens, and nine for the water molecules.

The structure factors for the arrangement then become, if the nickel parameter is taken as u and the sulphur parameter as v , and if the summation of the general term is taken over the five sets of (xyz) parameters:

Class 1. $l/2$ even, $h + k$ even:

$$\begin{aligned} & \{4Ni \cdot \cos hu \cdot \cos ku + 4S \cdot \cos hv \cdot \cos kv \\ & \quad + 4O \sum (\cos hx \cdot \cos ky + \cos hy \cdot \cos kx) \cos lz\}^2 \\ & + \{4O \sum (\sin hx \cdot \sin ky - \sin hy \cdot \sin kx) \sin lz\}^2. \end{aligned}$$

Class 2. $l/2$ even, $h + k$ odd:

$$\begin{aligned} & \{4Ni \cdot \sin hu \cdot \sin ku + 4S \cdot \sin hv \cdot \sin kv \\ & \quad + 4O \sum (\sin hx \cdot \sin ky + \sin hy \cdot \sin kx) \cos lz\}^2 \\ & + \{4O \sum (\cos hx \cdot \cos ky - \cos hy \cdot \cos kx) \sin lz\}^2. \end{aligned}$$

Class 3. $l/2$ odd, $h + k$ even:

$$\begin{aligned} & \{4Ni \cdot \sin hu \cdot \sin ku + 4S \cdot \sin hv \cdot \sin kv \\ & \quad + 4O \sum (\sin hx \cdot \sin ky + \sin hy \cdot \sin kx) \cos lz\}^2 \\ & + \{4O \sum (\cos hx \cdot \cos ky - \cos hy \cdot \cos kx) \sin lz\}^2. \end{aligned}$$

Class 4. $l/2$ odd, $h + k$ odd.

$$\begin{aligned} & \{4Ni \cdot \cos hu \cdot \cos ku + 4S \cdot \cos hv \cdot \cos kv \\ & \quad + 4O \sum (\cos hx \cdot \cos ky + \cos hy \cdot \cos kx) \cos lz\}^2 \\ & + \{4O \sum (\sin hx \cdot \sin ky - \sin hy \cdot \sin kx) \sin lz\}^2. \end{aligned}$$

Class 5. $l = 4n + 1$, $h + k$ even:

$$\begin{aligned} & [2Ni \cdot \sin (h - k)u + 2S \cdot \sin (h - k)v \\ & \quad + 2O \sum \{\sin (hx - ky) \cdot \cos lz - \sin (hx + ky) \cdot \sin lz \\ & \quad + \sin (hy + kx) \cdot \sin lz + \sin (hy - kx) \cdot \cos lz\}]^2 \\ & + [2Ni \cdot \sin (h + k)u + 2S \cdot \sin (h + k)v \\ & \quad + 2O \sum \{\sin (hx + ky) \cdot \cos lz + \sin (hy - kx) \cdot \sin lz \\ & \quad - \sin (hx - ky) \cdot \sin lz + \sin (hy + kx) \cdot \cos lz\}]^2. \end{aligned}$$

Class 6. $l = 4n + 1$, $h + k$ odd:

$$\begin{aligned} & [-2Ni \cdot \sin (h - k)u - 2S \cdot \sin (h - k)v \\ & \quad + 2O \sum \{-\sin (hx + ky) \cdot \sin lz - \sin (hy - kx) \cdot \cos lz \\ & \quad + \sin (-hx + ky) \cdot \cos lz + \sin (hy + kx) \cdot \sin lz\}]^2 \\ & + [2Ni \cdot \sin (h + k)u + 2S \cdot \sin (h + k)v \\ & \quad + 2O \sum \{\sin (hx + ky) \cdot \cos lz - \sin (hy - kx) \cdot \sin lz \\ & \quad + \sin (hy + kx) \cdot \cos lz + \sin (hx - ky) \cdot \sin lz\}]^2. \end{aligned}$$

Class 7. $l = 4n + 3$, $h + k$ even:

$$\begin{aligned} & [-2Ni \sin(h-k)u - 2S \cdot \sin(h-k)v \\ & + 2O \Sigma \{-\sin(hx + ky) \cdot \sin lz - \sin(hy - kx) \cdot \cos lz \\ & - \sin(hx - ky) \cdot \cos lz + \sin(hy + kx) \cdot \sin lz\}]^2 \\ & + [2Ni \cdot \sin(h+k)u + 2S \cdot \sin(h+k)v \\ & + 2O \Sigma \{\sin(hx + ky) \cdot \cos lz - \sin(hy - kx) \cdot \sin lz \\ & + \sin(hx - ky) \cdot \sin lz + \sin(hy + kx) \cdot \cos lz\}]^2. \end{aligned}$$

Class 8. $l = 4n + 3$, $h + k$ odd:

$$\begin{aligned} & [2Ni \cdot \sin(h-k)u + 2S \cdot \sin(h-k)v \\ & + 2O \Sigma \{-\sin(hx + ky) \cdot \sin lz + \sin(hy - kx) \cdot \cos lz \\ & - \sin(hx - ky) \cdot \cos lz + \sin(hy + kx) \cdot \sin lz\}]^2 \\ & + [2Ni \cdot \sin(h+k)u + 2S \cdot \sin(h+k)v \\ & + 2O \Sigma \{\sin(hx + ky) \cdot \cos lz + \sin(hy - kx) \cdot \sin lz \\ & + \sin(hy + kx) \cdot \cos lz - \sin(hx - ky) \cdot \sin lz\}]^2. \end{aligned}$$

5. Location of the Nickel and Sulphur Atoms.

Tables of the intensities of the observed spots show that reflections from planes for which $h + k$ is odd are usually very weak. For example the planes of table III ($h + k$ even) may be compared with those of

Table III. Intensities of planes of class 1.

h	k	l						Calculated Intensities.		
		0	4	8	12	16	20	Value of u		
								.70	.71	.72
0	2	s	m-s	s, m-s	m	—	m	.66	.78	.88
0	4	w	w-m	w-m	0	w	—	.10	.29	.55
0	6	0	0	0	—	—	—	.09	.00	.18
0	8	w	w-m	—	—	—	—	.64	.17	.00
1	1	0	0	w-m	w	—	0	.00	.00	.00
1	3	w	w-m	v	v	v, 0	0	.06	.02	.01
1	5	v	w, v	v	0	0	—	.09	.05	.02
1	7	0	v	v	—	—	—	.06	.06	.03
2	2	0	m, m-s	m	m, w-m	—	—	.42	.61	.78
2	4	m	w, w-m	w, w-m	—	w	—	.06	.23	.49
2	6	v	0	v	—	—	—	.06	.00	.13
3	3	m	w	w	w	—	—	.41	.21	.15
3	5	w-m	m	w-m, w	—	—	—	.64	.42	.19
3	7	w	w-m	0	—	—	—	.41	.46	.27
4	4	w-m	v	0	—	—	—	.01	.08	.30
4	6	0	0	—	—	—	—	.01	.00	.15
5	5	m-s	—	m	—	—	—	1.00	.81	.43

Table IV.
Intensities of planes of class 2.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>					
		0	4	8	12	16	20
1	2	w-m	m	m-s, m	—	0	—
1	4	0	—	v	—	—	—
1	6	v	0	v	—	—	—
1	8	m	0	—	—	—	—
2	3	m, w-m	v	0	v	0	—
2	5	v	0	0	—	—	—
2	7	0	0	0	—	—	—
3	4	w-m	v	0	v	—	—
3	6	0	v	v	—	—	—
3	8	0	—	—	—	—	—
4	5	0	0	—	—	—	—
4	7	v	—	—	—	—	—
5	6	0	0	—	—	—	—
0	1	—	0	w-m	w	w	v
0	3	—	m	0	v	0	0
0	5	—	v	0	0	—	—
0	7	—	0	0	0	—	—

table IV ($h + k$ odd). This means that the Ni and S parameters must differ by .5, so that the (001) square of the Ni lattice is centred by the S atoms. The f -values of Ni and S are approximately in the ratio 2:1, so that the maximum possible intensities with $h + k$ odd is one ninth of those with $h + k$ even. Since the weakness of the $h + k$ odd planes holds for all values of $\sin \theta$ we may assume that the parameters u and v differ by exactly .5. One parameter, u , will now determine both u and v .

The value of u may best be found from a study of planes for which $h + k$ is even. The structure-factors for these planes, neglecting the oxygen influence, involve only h and k , and thus planes in each class with the same value of h and k may be grouped together. Members of such a group of planes will have similar intensities with some exceptions due to the occasional adding-together of the oxygens (especially at small values of $\sin \theta$). These exceptional values may be disregarded and the Ni and S contribution is obtained alone. It now remains only to find a value of the parameter u which will give the correct Ni and S contributions.

The structure-factor for the planes of class 1 reduces to

$$[4 (Ni + S) \cos hu \cdot \cos ku]^2$$

and the observed intensities for the planes of this class are recorded in table III. The last three columns of this table give the values of $\cos^2 hu \cdot \cos^2 ku$ for values of u .70, .71 and .72. It may easily be seen that the value

$$u = .71$$

gives the best correspondence between observation and calculation. The other classes of planes give the same result, so that we may take the parameters as .71 for the nickel, and .21 for the sulphur.

6. Location of the Oxygen Atoms and Water Molecules.

We shall assume that the SO_4 groups are tetrahedral, with an $O - O$ distance of 2.5 \AA , so that the parameters of the two sets of oxygen atoms must be related so as to give these tetrahedra, of which the orientation is as yet undefined.

The water molecules would be expected to group around the metal atoms, as was found to occur in the case of beryllium sulphate tetrahydrate¹⁾ and it is probable that they will lie at the corners of a regular octahedron with the Ni at the centre. If the diameter of the water molecule is taken to be 2.8 \AA , then the distance from Ni to H_2O on the octahedral structure is $2.8/\sqrt{2} = 2.0 \text{ \AA}$, which is satisfactory. The octahedron must lie with the rotation axis of the cell passing through the mid-points of opposite sides, and its orientation about this axis has now to be determined from considerations of "fit", and from X-ray reflection intensities.

First of all the probable orientation of the water octahedron with respect to the sulphate groups on the same rotation axis may be found. The most favourable case is that illustrated in figure 2 which shows an

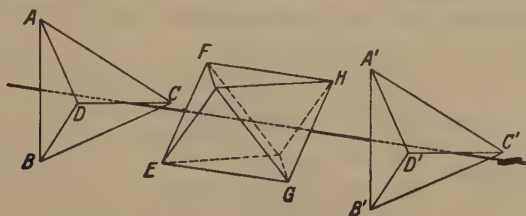


Fig. 2. Octahedra and tetrahedra on the same axis.

octahedron and two adjacent identical tetrahedra. The edge CD of the tetrahedron is rotated through 45° with respect to the edge EF of the octahedron, and on this arrangement the distances ED and $A'H$

1) Beevers and Lipson, Z. Krist. 82, 297. 1932.

may be calculated to be each 2.7 Å. Now one of these distances can only be increased at the expense of the other and since it is unlikely that the distance from oxygen to water should be less than 2.7 Å the relative orientation of tetrahedron and octahedron is either that shown in figure 2, or that shown in figure 2 with a relative rotation of one of the solids through 90°.

A model was built, to a scale of about one inch to the Ångstrom unit, in order to consider the "fit" of the octahedra and tetrahedra on neighbouring rotation axes, but the fit seemed fairly good for a number of angular positions of the groups, owing to the uncertainty in the water diameter. The final adjustments were therefore made from the *X*-ray intensities of certain planes, namely those for which the *Ni* and *S* contribution is zero. These are the planes of classes 2 and 4 with $h = 0$. The structure-factors are then

$$\Sigma O (\cos ky - \cos kx) \sin lz.$$

The contribution of the water molecules (which were given the oxygen *f*-curves) was evaluated for different orientations of the octahedron. It was found that with an edge such as *EF* of the octahedron at 45° to the (001) plane (figure 2), the contribution from the waters alone was in excellent agreement with observed intensities. Now there are two positions of the tetrahedra which give zero contribution to these planes, one of which has an edge such as *AB* horizontal and the other has this edge vertical. With the 45° position of the octahedron one of these positions gives excellent intensities throughout, while the other gives some bad discrepancies. It was therefore concluded that the first of these positions gives the correct structure.

The arrangement has the parameters, for the waters

.67	.45	.054	1.
.97	.75	.054	2.
.56	.86	.077	3.

and for the oxygens

.12	.12	.068	4.
.43	.17	.000	5.

The calculated intensities with these parameters are listed in table 5. The table includes planes, in order of θ , of the following types:

Class 1, with $h = 0$, with $h = k$, with $l = 0$.

Class 2, with $h = 0$, with $l = 0$.

Class 3, with $h = 0$, with $h = k$.

Class 4, with $h = 0$.Class 5, with $h = k$.Class 7, with $h = k$.

The structure-factors of these planes are much simpler than in the general cases, and table V provides a sufficient proof of the assigned structure.

The f -curves of James and Brindley¹⁾ were used in the calculations.

Table V.
Comparison of intensities.

Plane			Observed	Calculated	Plane			Observed	Calculated
h	k	l			h	k	l		
0	1	2	v	1,800	0	1	10	w	430
1	1	0	0	80	2	2	7	w	2,100
0	0	4	v-s	200,000	1	1	10	s	21,000
1	1	1	m	9,200	0	4	0	w	820
1	1	2	s	180,000	2	2	8	m	20,000
1	0	4	0	20	0	4	2	0	6
1	1	3	m	7,400	1	4	0	0	400
1	1	4	0	64	0	3	8	0	150
0	2	0	s	36,000	0	4	4	w-m	4,400
0	2	2	m	3,500	3	3	0	m	5,400
1	2	0	w-m	2,700	3	3	1	m	6,000
1	1	5	m	4,500	3	3	2	w	5,400
0	2	4	s	44,000	1	1	11	v	540
0	1	6	m, w-m	5,100	2	2	9	w	1,400
1	1	6	m-s	33,000	3	3	3	w	1,700
2	2	0	0	690	3	3	4	w	3,000
2	2	1	w	1,900	2	4	0	m	5,300
2	2	2	0	42	0	0	12	s	23,000
0	2	6	0	500	3	3	5	w	3,100
2	2	3	0	200	0	4	6	0	100
1	1	7	w, w-m	2,100	0	3	10	v	20
0	0	8	v	630	3	3	6	w	1,000
0	1	8	w-m	2,700	2	2	11	w-m	4,700
0	3	2	0	160	0	2	12	m	7,500
2	2	4	m, m-s	12,000	0	4	8	w-m	3,300
1	3	0	w	1,300	3	3	7	0	150
0	3	4	m	5,500	3	4	0	w-m	3,200
2	2	5	w, w-m	3,900	0	5	2	v, 0	940
2	2	6	0	60	1	1	13	m, w-m	3,600
0	2	8	s, m-s	24,000	3	3	8	w	3,000
1	1	9	v, 0	150	1	5	0	v	390
2	3	0	m, w-m	8,200	0	5	4	0	20

1) James and Brindley, Z. Krist. 78, 470. 1931.

Table V (continuation).

Plane			Observed	Calculated	Plane			Observed	Calculated
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>			<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>		
2	2	12	m, w-m	7,400	2	6	0	v	200
0	1	14	0	5	4	4	9	v	680
1	1	14	s	14,000	0	6	8	0	20
2	5	0	v	450	3	6	0	0	140
3	3	9	w	1,100	1	1	8	m, w-m	6,400
0	5	6	0	70	0	1	18	0	100
0	4	10	0	70	0	7	2	w-m	2,700
4	4	0	w-m	3,400	5	5	0	m-s	7,400
4	4	1	w	1,700	5	5	1	v	440
4	4	2	m	9,200	5	5	2	0	160
4	4	3	w-m	3,600	5	5	3	v	1,000
3	5	0	w-m	2,700	1	1	19	v	40
4	4	4	v	780	2	7	0	0	120
0	0	16	m-s	22,000	4	6	0	0	80
4	4	5	0	20	0	7	6	0	50
3	3	11	w, v	900	0	0	20	m-s	11,000
2	2	13	w	900	1	1	20	0	90
2	2	14	v	50	3	7	0	w	1,600
0	3	14	0	400	2	2	19	0	14
0	6	0	0	140	5	6	0	0	160
0	4	12	0	140	0	5	14	v	750
0	6	2	0	60	0	7	10	0	1,100
4	4	6	m, w-m	3,600	1	1	21	0	610
1	6	0	v	1,000	0	8	0	w-m	1,300
3	3	12	w	3,800	6	6	2	m	22,000
4	4	7	v	900					

7. Discussion of the determined Structure.

The excellent agreement of table V may be taken to prove the truth of the initial assumptions, namely the tetragonal grouping of *O* around *S* with an oxygen diameter of 2.5 Å, and the octahedral grouping of *H₂O* around *Ni* with an *H₂O* diameter of 2.8 Å.

The water molecules and oxygen atoms belonging to groups on the same rotation axis are in contact with each other, as shewn in figure 3 (where the numbering is that given in § 6). The oxygen atoms 5 touch the water molecules 1, and the oxygen atoms 4 touch the water molecules 2, where the distances are: 5—1, 2.72 Å, 4—2, 2.72 Å.

The structure also gives that the oxygen atoms 5 touch the water molecules 2 and 3 on neighbouring rotation axes at the same level, and the distances are: 5—2, 2.75 Å; 5—3, 2.69 Å.

Further the oxygen atoms 4 are close to the water molecules 3 and 1, on rotation axes at different levels. These distances are: 4 — 3, 2.80 Å; 4 — 1, 3.27 Å.

Also the water molecules 1 and 3 on rotation axis at different levels approach to 2.89 Å from each other.

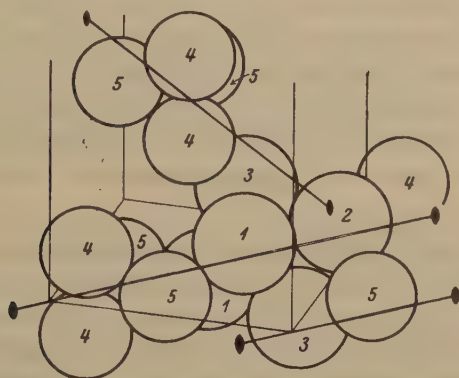


Fig. 3. Illustration of the fit of the different groups.

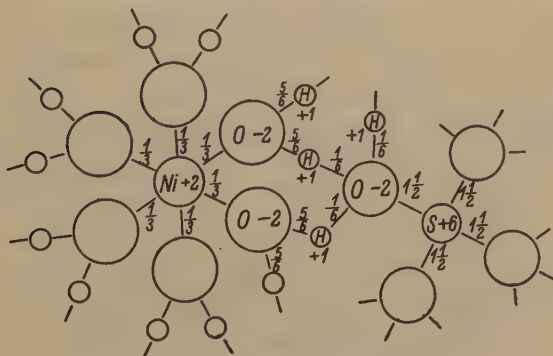


Fig. 4. Diagram of electrostatic bonds.

Each oxygen atom thus touches three water molecules, and each water molecule, two oxygen atoms. The layers parallel to (001) consist of groups closely fitted together, while the different layers fit into each other comparatively badly. This is in no way due to the inaccuracies of analysis; if the parameters are altered to improve the fit between layers the fit within the layers must necessarily be impaired. The atoms build

Figure 5 is a diagram of the structure projected on to the (001) plane, and shows sulphate groups and $Ni6(H_2O)$ groups at levels 0 and $\frac{1}{4}$. The groups at level $\frac{1}{4}$ are drawn in thick lines, while those at level 0 are drawn in thin lines, and the levels of the various atoms (in fractions of c_0) are indicated by numbers inside the circles. The bonds between the groups at level $\frac{1}{4}$ are shown by thick dotted lines, and the bonds between layers are shown by thin full lines (these bonds are inserted for all the atoms of groups at level $\frac{1}{4}$, excepting for the upper members of the sulphate pairs which coincide in this projection). Each sulphate oxygen may be seen to possess three bonds, and each water oxygen two.

8. Summary.

A structure is proposed for the tetragonal modification of the crystal $NiSO_4 \cdot 6H_2O$. This structure, based on the space group D_4^4 (or its enantiomorph D_4^8), consists of tetrahedral SO_4 groups and octahedral $Ni6(H_2O)$ groups, arranged on the dyad axis of the space-group.

Support is given by intensities of reflection estimated from five 30° oscillation photographs.

The structure satisfactorily explains the properties of the crystal, which seems to shew anomalous optical rotation.

We desire to thank Dr. R. W. Roberts of this Department for suggesting this research, and Professor W. L. Bragg for many helpful interviews.

George Holt Physics Laboratory the University of Liverpool.

Received May 20th, 1932.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Die Kristallstruktur von Quecksilber.

Von C. Hermann und M. Ruhemann, Stuttgart.

(Mit 3 Textfiguren.)

Die vorliegende Arbeit ist entstanden als Nebenergebnis einer größeren Untersuchung über die Strukturen der Kristallgitter von Stickstoff und Sauerstoff¹⁾. Die dabei benutzte Apparatur erlaubt, von diesen Substanzen Einkristalle zu erzeugen und durch Drehkristallaufnahmen zu untersuchen. Nur ist es nicht möglich, die Drehachse willkürlich im Kristall zu wählen, sondern man ist gezwungen, um eine zufällig beim Wachsen der Kristalle bevorzugte Richtung zu drehen. Es sollte nun zuvor an einem einfachen Beispiel geprüft werden, mit was für Hilfsmitteln man bei derartigen zufällig orientierten Drehaufnahmen am besten arbeitet.

Eine Untersuchung von Quecksilber erschien außerdem aus dem Grunde interessant, weil dessen Struktur schon mehrfach bestimmt worden ist, aber nur mit Hilfe von Pulveraufnahmen und mit drei verschiedenen Ergebnissen²⁾. Eine Einkristalluntersuchung würde die Sicherheit der Strukturbestimmung sehr erhöhen.

Die Aufnahmen wurden gemacht in der von dem einen von uns beschriebenen Kamera (l. c. Fig. 1). Das Quecksilber wurde in die Kapillare, die



Fig. 1. Drehaufnahme eines *Hg*-Einkristalls in zufälliger Orientierung.
(Originalgröße.)

1) M. Ruhemann, Z. Physik **76**, 368, 1932.

2) L. W. McKeehan, P. P. Cioffi, Physic. Rev. **19**, 444. 1922; M. Wolf, Nature **122**, 314. 1928; H. Terrey, C. Maynard, Phil. Mag. **6**, 1055. 1928; K. Lark-Horovitz, Physic. Rev. **33**, 121. 1929. Weitere Bestimmungen mit Ergebnissen, die von dem dieser Arbeit abweichen: N. Alsén, G. Aminoff, Geol. Fören. Stockholm Förh. **1922**, 124; R. F. Mehl, J. Am. chem. Soc. **50**, 281. 1928.

sonst die kondensierten Gase enthielt, etwa 1 cm hoch hineingesaugt, darauf wurde der untere Teil des Dewargefäßes mit flüssiger Luft gefüllt. Durch die Wärmeleitung der Luft im Inneren der Apparatur wurde das Quecksilbersälchen ganz langsam von unten her abgekühlt und erstarrte, wie die Röntgenuntersuchung bestätigte, in einem einzigen Kristall. Die — mit einem Thermolement gemessene — Temperatur des Kristalls betrug etwa -50°C .

Die Aufnahme wurde mit Cu-K -Strahlung bei einer Effektivspannung von 30 kV und einer Stromstärke von 20 mA 2 Stunden belichtet. Der Filmradius betrug 2,68 cm; der Drehbereich war etwas über 180° . Das gewonnene Diagramm ist in Fig. 4 dargestellt. Zur Auswertung wurde das Diagramm

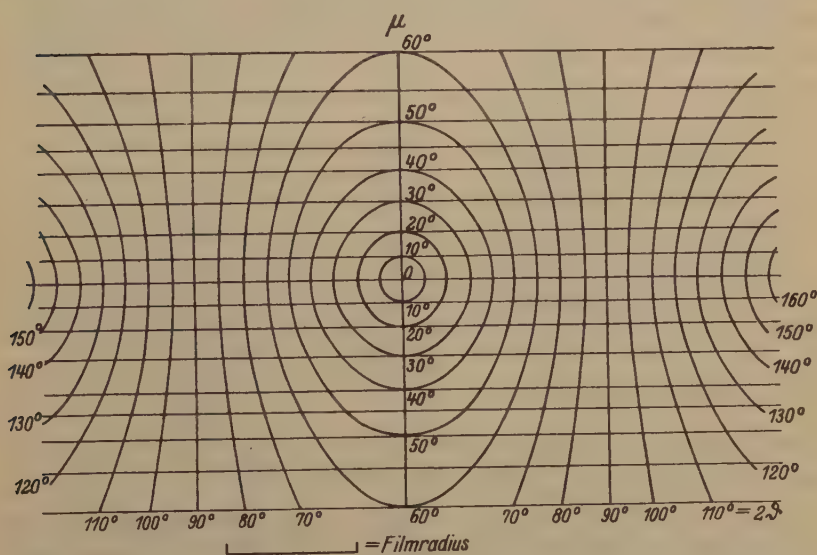


Fig. 2. Diagramm zur Auswertung von unorientierten Drehkristallaufnahmen.
(Auf $\frac{2}{3}$ verkleinert.)

Fig. 2 auf Pauspapier gezeichnet, das die Debye-Scherrer-Ringe für durch 10° teilbare Ablenkungswinkel 2ϑ und die Schichtlinien mit durch 10° teilbaren Winkeln μ , für die Dimensionen der benutzten Kamera darstellt. Durch Vergleich der beiden Diagramme findet man, daß sich alle Punkte der Aufnahme auf den 15 in Tabelle I angegebenen Debye-Scherrer-Ringen anordnen lassen. Die gefundenen Ablenkungswinkel sind in Übereinstimmung mit der zuerst von L. W. McKeehan und P. P. Cioffi vorgeschlagenen Struktur: einem rhomboedrischen Translationsgitter von Hg-Atomen, dessen Achsenwinkel sehr genau $\alpha = \arccos \frac{1}{3} = 72^{\circ}32'$ sein muß, wie aus dem Zusammenfallen zahlreicher Debyelinien folgt, und dessen Kante sich aus unseren Messungen zu $3,05 \pm 5 \text{ \AA}$ ergibt. (Doch ist diese Zahl wegen der nicht sehr genauen Zentrierung des Stäbchens nicht so sicher wie die Ergebnisse anderer Arbeiten über Quecksilber). In der dritten Spalte von Tab. I ist $\sin^2 \vartheta$ zer-

legt in eine ganzzahlige quadratische Form und einen Faktor, der die Gitterkonstante enthält. Es ist nämlich allgemein in rhomboedrischen Gittern

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \frac{1}{(1 - \cos \alpha)(1 + 2 \cos \alpha)} [(1 + \cos \alpha)(h^2 + k^2 + l^2) - 2 \cos \alpha (kl + lh + hk)]$$

woraus mit $\cos \alpha = \frac{1}{3}$ entsteht

$$\sin^2 \vartheta = \frac{3\lambda^2}{20a^2} [2(h^2 + k^2 + l^2) - (kl + lh + hk)]$$

Tabelle I.

Ergebnisse der Drehkristallaufnahmen von Quecksilber.

2ϑ	$\sin^2 \vartheta$	$= n \cdot \frac{3\lambda^2}{20a^2}$	hkl	mögliche Schichtl.	beob. Schichtl.
33°	0,081	2 · 0,0405	100	1, 3, 3	1, 3
40°	0,117	3 · 0,0390	$\begin{Bmatrix} 011 \\ 111 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 6, 2, 2 \\ 5, 5, 5 \end{Bmatrix}$	2, 5
52°	0,192	5 · 0,0384	011	0, 4, 4	0, 4
63°	0,273	7 · 0,0390	$\begin{Bmatrix} 111 \\ 211 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 7, 1, 1 \\ 4, 8, 8 \end{Bmatrix}$	1, 4
69°	0,320	8 · 0,0400	$\begin{Bmatrix} 200 \\ 210 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2, 6, 6 \\ 1, 5, 9 \end{Bmatrix}$	1, 2, 5, 6
76°	0,378	10 · 0,0378	122	11, 7, 7	7
84°	0,448	12 · 0,0373	$\begin{Bmatrix} 022 \\ 222 \\ 210 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 12, 4, 4 \\ 10, 10, 10 \\ 7, 5, 3 \end{Bmatrix}$	3, 4, 5
89°	0,490	13 · 0,0377	211	10, 2, 2	2
99°	0,578	15 · 0,0385	$\begin{Bmatrix} 211 \\ 311 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 8, 4, 4 \\ 3, 11, 11 \end{Bmatrix}$	3, 4
108°	0,653	17 · 0,0384	$\begin{Bmatrix} 310 \\ 321 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 12, 8, 0 \\ 14, 10, 6 \end{Bmatrix}$	0, 6
112°	0,686	18 · 0,0381	$\begin{Bmatrix} 122 \\ 300 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 13, 4, 4 \\ 3, 9, 9 \end{Bmatrix}$	1, 3
119°	0,741	20 · 0,0371	$\begin{Bmatrix} 022 \\ 320 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0, 8, 8 \\ 15, 7, 3 \end{Bmatrix}$	0, 3
129°	0,814	22 · 0,0370	$\begin{Bmatrix} 122 \\ 311 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 11, 5, 1 \\ 13, 7, 3 \end{Bmatrix}$	1
138°	0,871	23 · 0,0378	$\begin{Bmatrix} 133 \\ 233 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 17, 9, 9 \\ 16, 12, 12 \end{Bmatrix}$	3

$$\text{Mittel } \frac{3\lambda^2}{20a^2} = 0,0383 \pm 0,001; \underline{a = 3,05 \pm 5}.$$

Die Aufnahme enthält Punkte auf allen Debye-Scherrer-Linien, die für die angegebene Struktur zu erwarten sind, und keine weiteren. Die Punkte selbst treten nicht zugleich in allen vier Quadranten auf, wie das auf einer vollständigen Drehaufnahme sein müßte, sondern nur in zwei oder drei Quadranten, entsprechend dem Schwenkbereich von etwas über 180°.

Wenn die gefundene Struktur richtig ist, so muß es möglich sein, die Richtung der Drehachse im Kristall so zu bestimmen, daß dadurch der Abstand der Interferenzpunkte vom Äquator des Films erklärt wird. Wir benutzen dazu zwei Debyeringe des Films, die eindeutig indiziert werden können, also etwa bei $2\vartheta = 33^\circ$ und 52° . Aus dem Ring bei 52° (Indizes 110), der einen Punkt sehr nahe dem Äquator enthält, kann man entnehmen, daß zwei Komponenten der Drehachse nahezu gleich sein müssen, aus den Punkten des ersten Ringes ($2\vartheta = 33^\circ$; Indizes 100), die in zwei verschiedenen Abständen im ungefähren Verhältnis 1:3 vom Äquator auftreten, folgt, daß zwei Komponenten der Drehachse sich nahezu wie $\pm 1:3$ verhalten müssen. Danach kommen für die angenäherte Richtung der Drehachse nur noch vier verschiedene Möglichkeiten in Frage: [113], $[1\bar{1}3]$, $[331]$ und $[3\bar{3}1]$. Die Abstände der Interferenzpunkte vom Äquator des Films müssen sich nun proportional dem skalaren Produkt eines dieser Vektoren mit dem Ortsvektor

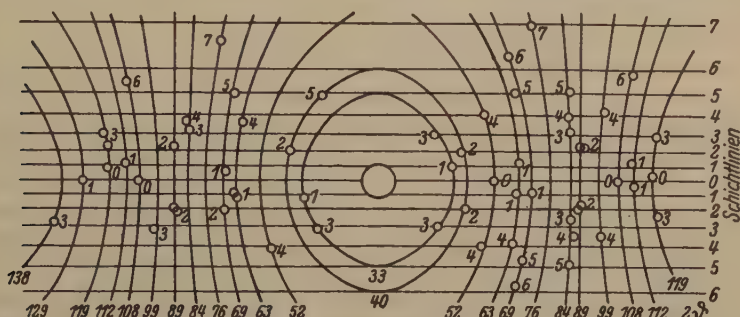


Fig. 3. Nachzeichnung der gefundenen Reflexe mit den Debye-Scherrer-Ringen und den Schichtlinien für Drehung um $[331]$. (Auf $\frac{2}{3}$ verkleinert.)

der betr. Netzebene im reziproken Gitter ergeben. Berechnet man diese Produkte, so kommt man mit den drei ersten Drehachsen schon bei den Punkten der ersten drei oder vier Debyeringe zu Widersprüchen mit dem Diagramm. Mit der Drehrichtung $[331]$ erhält man dagegen recht gute Übereinstimmung. In Fig. 3 sind die Schichtlinien eingezeichnet, die man für eine Drehung um die Richtung $[331]$ (Identitätsperiode $t = 14,0 \text{ \AA}$) berechnet, außerdem ist bei jedem Interferenzpunkt bemerkt, in welcher Schichtlinie er zu erwarten wäre, wenn exakt um $[331]$ gedreht worden wäre. Wie man sieht, ist für die inneren Ringe die Übereinstimmung sehr gut. Fehler von der Größe des Schichtlinienabstandes kommen erst für die am stärksten abgelenkten Strahlen vor. In der Gegend von $2\vartheta = 90^\circ$ betragen die größten Abweichungen etwa ein Drittel des Schichtlinienabstandes. Man findet daraus für den Winkel δ zwischen der wahren Drehrichtung und $[331]$ die Näherungsformel:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{3} \frac{\lambda}{t} = 0,04, \text{ d. h. } \delta = 2-3^\circ.$$

In Tabelle I sind die Werte der skalaren Produkte, $3(k+l) - h$, $3(l+h) - k$ und $3(h+k) - l$ angegeben als »mögliche Schichtlinien«. Da-

neben ist angegeben, in welchen Schichtlinien auf dem betr. Debye-Scherrer-Ring tatsächlich Interferenzpunkte beobachtet sind. Man sieht, daß fast alle Punkte, die bei der Geometrie der Anordnung zu erwarten sind, d. h. alle Punkte unterhalb der 7. Schichtlinie, bei den innersten und äußersten Ringen entsprechend weniger, auch tatsächlich in wenigstens einem Quadranten des Films gefunden werden.

Das Ergebnis der Untersuchung ist also, daß eine vollständige Indizierung einer nicht orientierten Drehaufnahme eines *Hg*-Einkristalls gelungen ist mit Hilfe der zuerst von McKeehan und Cioffi gefundenen Struktur. Diese ist damit weiter bestätigt worden.

Institut für theoretische Physik, Stuttgart, den 8. April 1932.

Eingegangen am 9. April 1932.

Das Raumgitter des Natroliths.

Von Franz Halla und Ernst Mehl.

In unserer gleichnamigen Arbeit¹⁾ haben wir für den Natrolith die holoedrische Raumgruppe V_h^{23} zur Diskussion gestellt. Das Ergebnis der uns mittlerweile möglich gewordenen Untersuchung des piezoelektrischen Verhaltens, sowie eine Veröffentlichung von L. Pauling²⁾, welcher dem Natrolith der Raumgruppe C_{2v}^{19} zuschreibt, haben uns bewogen, unsere Diagramme einer neuerlichen Durchprüfung zu unterwerfen. Es zeigte sich, daß die dem Paulingschen Vorschlag entgegenstehenden Interferenzen in einer Weissenberg-Aufnahme auftreten, die, wohl infolge von Gitterstörungen, auch bei Wiederholung die fraglichen Interferenzen nur sehr undeutlich zeigte. Die gleichen Interferenzen in den Drehkristallaufnahmen können allenfalls als von Aufwachsungen herrührend gedeutet werden. Herr L. Pauling, mit welchem wir uns ins Einvernehmen setzten, teilt uns freundlichst mit, daß er die Raumgruppenbestimmung auf Grund mehrerer Laue-Aufnahmen kontrolliert hat, welche ihm zweifelsfrei die Raumgruppe C_{2v}^{19} ergaben. Außer dem von uns gefundenen positiven piezoelektrischen Effekt sprechen nach seiner Mitteilung für die Kristallklasse C_{2v} auch die von ihm mittlerweile durchgeführte pyroelektrische Untersuchung und die von Hey³⁾ gefundenen Ätzfiguren.

Dem Natrolith kommt demnach die Raumgruppe C_{2v}^{19} zu.

Eingegangen den 5. Mai 1932.

1) F. Halla und E. Mehl, Z. Krist. 75, 421. 1930.

2) L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Wash. 16, 453. 1930.

3) Hey, Nature 129, 440. 1932.

Lamellarfarben in Leuzit.

Von Ernst Baier, Berlin-Charlottenburg.

Herr Dr. Lindley am Institut für Mineralogie und Petrographie der Technischen Hochschule Berlin machte mich in liebenswürdiger Weise auf einen Leuzitkristall mit kräftigem, aus dem Innern kommenden Farbenspiel aufmerksam; die Erscheinung erinnert sehr an die Farben der Edelopale. Über die letzteren wurde vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift berichtet¹⁾. Die Leuzitfarben stehen an Intensität und Reinheit den Opalfarben nur wenig nach. Obwohl die Bedingungen für ihr Auftreten anscheinend ziemlich häufig gegeben sind, wurden sie doch m. W. noch nie beschrieben. Teilweise ist wohl die fast stets vorhandene Trübung und die auch bei klaren Kristallen meist raue Oberfläche schuld daran, daß die Erscheinung nicht leicht zur Beobachtung kommt. Vor allem aber liegen, wie die Untersuchung zeigt, die rein geometrischen Verhältnisse viel ungünstiger als bei den Edelopalen. Leider ist es nicht möglich, die farbenprächtige Erscheinung hier in geeigneter Weise zur Darstellung zu bringen.

Unter den wenigen klaren Leuzitkristallen unserer Sammlung fand ich mehrere Stücke, die Farben zeigten. Genauere Fundortsangaben fehlten. In allen Fällen war Italien angegeben.

Es wurden orientierte Dick- und Dünnschliffe auf dem U-Tisch untersucht und zwar bei schief einfallendem weißen Licht. Zur stetigen Variation und Messung des Einfallswinkels wurde die bei der Opaluntersuchung gebrauchte Einrichtung benutzt. Allerdings mußten einige kleine Änderungen angebracht werden. Vor allem verlangen die Leuzite große Einfallswinkel. (Beleuchtung schräg von unten bei normaler Mikroskopstellung). Dabei ist man durch die Enge der unter dem Drehtisch liegenden Öffnung im Mikroskopisch bei der Wahl der Einfallswinkel sehr behindert. Setzt man nun Mikroskopisch samt U-Tisch verkehrt (oben — unten) in die Tischführung ein — Mikroskop mit senkbarem Tisch ist natürlich Voraussetzung — so kann man die Einfallswinkel ohne Einschränkung in dem für uns nötigen Bereich variieren.

Wie bei den Opalen, so führt auch hier die Untersuchung zur Annahme regelmäßig distanzierter Lamellen. Die Farben sind also genau wie dort Lamellarfarben.

Begründung:

1. Bei der spektralanalytischen Untersuchung findet man für jede Reflexionslage bei festgelegtem Einfallswinkel eine einzige, allerdings meist ziemlich breite Linie.

2. Die Farberscheinung ist an einige wenige, genau zum Kristall festgelegte Reflexionsstellungen gebunden. Die Lagebeziehungen dieser Reflexionsstellungen zum Kristall sind bei allen untersuchten Leuziten gleichartig.

1) Z. Krist. 81, 183. 1932.

3. Mit einer Vergrößerung des Einfallswinkels nimmt die Wellenlänge des reflektierten Lichtes ab und zwar in ununterbrochener einfacher spektraler Folge.

Im Dünnschliff sieht man, daß die Farbreflexion von oft unregelmäßig, schwammig begrenzten Feldern ausgeht. In anderen nicht seltenen Fällen sind die Grenzen der Felder durch die bekannten geradlinig verlaufenden doppelbrechenden Leuzitlamellen gegeben. Die verschiedenen Felder eines Kristalls haben bei einem bestimmten Einfallswinkel alle denselben Farbton, sofern sie überhaupt in Reflexionsstellung stehen. Allerdings sind sie selbst nie ganz einheitlich gefärbt. Oft sieht man deutlich, wie die einzelnen großen Farbfelder aus dicht aneinander gepackten, langgezogenen feinen Spindeln von nicht ganz übereinstimmender Farbe zusammengesetzt sind. Es ist verständlich, daß man nur nach scharfem Ausblenden eines Feldes von möglichst homogener Farbe im Spektroskop den rechten Eindruck von der Reinheit der Farbe bekommt.

Die geometrische Lage der reflektierenden Lamellensätze läßt sich ziemlich genau bestimmen, maximale Abweichung wenige Grade. Es handelt sich, wie man beinahe erwarten konnte, um Rhombendodekaederflächen.

Es wurden allerdings fast nie alle sechs Flächenpaare an ein und demselben Kristall gefunden. Oft treten nur zwei im Winkel von 90° zueinanderstehende Paare auf. Dies stimmt recht gut mit den Angaben überein, nach denen der β -Leuzit häufig morphologisch eine tetragonale Gesamtsymmetrie aufweist¹⁾, und die einem tetragonalen Prisma $\{110\}$ entsprechenden Rhombendodekaederflächen in gewissen Fällen bei der Zwillingsbildung bevorzugt sind²⁾. Jeder dieser beiden Reflexionsstellungen entspricht ein besonderes System von Farbfeldern, d. h. in der einen der beiden Reflexionsstellungen leuchtet im Schliff das auf, was bei der anderen dunkel blieb. Die den übrigen Rhombendodekaederflächen entsprechenden Reflexionslagen fehlen ganz oder bilden räumlich untergeordnete, lamellenartige Einschiebsel.

Somit ergeben sich bei schief einfallendem Licht Farbreflexe dann, wenn die Normalen gewisser Rhombendodekaederflächen den Winkel zwischen einfallendem Licht und Mikroskopachse halbieren. Das farbige Licht beschränkt sich nicht auf diejenigen Partien des Kristalls, die bei gewöhnlicher mikroskopischer Betrachtung deutlichen Lamellenbau zeigen.

An einem Kristall mit besonders homogengefärbten Feldern wurde versucht, Daten zur Ermittlung des Lamellenabstandes zu bekommen. Für die grüne Hg-Linie $\lambda_{546} \text{ m}\mu$ wurde die höchste Reflexionsintensität bei einem Glanzwinkel $\vartheta = 25^\circ$ gefunden. Der Brechungsindex des Leuzits für Hg grün ist 1,51, man bekommt für die Wellenlänge im Leuzit also $360 \text{ m}\mu$. Hieraus berechnet sich der Lamellenabstand $D = 430 \text{ m}\mu$ unter der Voraussetzung, daß es sich um Interferenzen 1. Ordnung handelt.

Der Glanzwinkel war für die verschiedenen untersuchten Stücke verschieden, aber er hält sich doch immer in den Grenzen zwischen 15° und 45° (entsprechende D -Werte $700 \text{ m}\mu$ und $250 \text{ m}\mu$).

1) Z. B. G. v. Rath, Ber. Berl. Akad. Sitz. v. 1. 8. 1872.

2) C. Klein, Abh. Götting. Ges. 26. XI. 1884, S. 444 u. 446.

Das Auftreten von Interferenzen verschiedener Ordnungen bei der Reflexion an ein und demselben Lamellensätze konnte in keinem Falle mit Sicherheit beobachtet werden. Bei ganz großen Einfallswinkeln (beinahe 180°) leuchten im Kristall die feinen Spindeln, die oben schon als Träger der Farberscheinung beschrieben wurden, als dichter Vorhang in schimmernden weißen Lichte auf. Es läßt sich leicht nachweisen (normale Mikroskopbeleuchtung mit durchfallendem Licht, gekreuzte Nikols), daß diese leuchtenden Spindeln hinsichtlich Anordnung und Begrenzung mit den bekannten feinen doppelbrechenden Leuzitlamellen zusammenfallen.

Sehr bemerkenswert ist, daß die Intensität (aber nicht die Farbe) des reflektierten Farblichtes in vielen, aber nicht in allen Fällen von der azimutalen Lage der Reflexionsebene abhängig ist, und zwar ergeben sich beim Drehen um das Reflexionsflächenlot über 360° 4 Intensitätsmaxima und 4 Minima. Diese letzteren entsprechen in einigen Fällen fast völliger Dunkelheit. Die Intensitätsminima hat man dann, wenn [001] oder [110] in der Einfallsebene liegen. Wodurch diese Besonderheit, durch die sich die Leuzitreflexe wesentlich von den Opalreflexen unterscheiden, verursacht ist, ob durch eine besondere Struktur der reflektierenden Ebene oder durch die Lage der Reflexionsebenen zu den Schwingungsrichtungen des reflektierten Lichtes im Kristall, konnte ich nicht entscheiden.

Erhitzungsversuche.

Die Leuzitschliffe wurden in einem elektrisch geheizten Kreuzöfchen erhitzt. Es war dabei Vorsorge getroffen, in beschränktem Ausmaße Änderungen der Kristallage vornehmen zu können (Drehvorrichtung). Der Kristall wurde in geeigneter Weise beleuchtet, und die Änderung der Farbe mit der Temperatur durch ein Mikroskop beobachtet.

Bei Temperaturen bis zu 600° ließen sich merkliche Änderungen der Farbe nicht feststellen, auch bei langdauerndem Erhitzen. Über 650° verschwand der Farbeffekt in allen Fällen. Ein Schliff wurde 3 Stunden lang über 900° gehalten. Alle Stücke zeigten nach dem Abkühlen wieder Farbreflexe. Nur in einem Falle und zwar nach dem erstmaligen Erhitzen war der ursprüngliche Reflex verschwunden und durch einen anderen in 90° Abstand ersetzt. Bei weiterem mehrmaligem Erhitzen kehrte der Reflex dann stets in dieser neuen Lage wieder. Der Glanzwinkel für einen bestimmten Reflex dürfte nach dem erstmaligen Erhitzen um einige Grade größer geworden sein. Dies entspricht einer Verkleinerung der Lamellenabstände. Bei allen Wiederholungsversuchen kehrten die Reflexe stets in gleicher Lage und mit gleicher Farbe wieder. Leider war das Material, das mir zum Erhitzen zur Verfügung stand, so gering, daß die interessanteren Versuche mit unberührtem Material nur viermal vorgenommen werden konnten. Von diesen 4 Versuchen verliefen nur 2 störungsfrei. Es läßt sich also noch nicht sagen, ob eine Umorientierung der reflektierenden Lamellensätze nach dem erstmaligen Erhitzen allgemein ist oder irgendwie von der Lage des ursprünglichen Lamellierungsplanes zur Dickschliffstreckung abhängt.

Erwähnenswert ist noch, daß — wenn man von den Fällen des erstmaligen Erhitzens absieht — die Begrenzung der Leuchtfelder nach dem Erhitzen im großen und ganzen gleich geblieben ist.

Schlüsse auf den Lamellierungszustand des Leuzits.

Durch das Farbleuchten gibt sich das Vorhandensein von Lamellensystemen kund, die im Mikroskop nicht mehr direkt sichtbar gemacht werden können. Da die Farben ziemlich reine Spektralfarben sind, müssen diese Lamellen sehr regelmäßig distanziert sein. Wichtig ist auch, daß die Glanzwinkel für bestimmte Wellenlängen bei verschiedenen Kristallen nie sehr verschieden zu sein scheinen. Es fallen die *D*-Werte also nicht sehr auseinander.

Die Orientierung der reflektierenden Ebenen nach den Rhombendodekaederflächen macht es wahrscheinlich, daß es sich um die bekannten Gleitlamellen handelt, die bei der Umwandlung von α - in β -Leuzit aufgelöst werden. Oder es handelt sich doch um Flächen, die irgendwie mit diesen Gleitebenen ursächlich zusammenhängen. Ein solch überaus feiner und regelmäßiger Lamellenbau zeigt uns, daß wir die Optik der im Mikroskop homogen erscheinenden Niederleuzitsubstanz, soweit sie uns etwa durch die Auswirkung der Doppelbrechung vors Auge tritt, keineswegs als ein Abbild des homogenen Leuzitkristalls ansehen dürfen. Diese Optik ergibt sich vielmehr als Summenwirkung aus dem Zwillingsbau homogener Einheiten von Dimensionen, die vom Mikroskop nicht mehr aufgelöst werden können. Dieser Aufbau kann von Fall zu Fall, ja selbst an einem und demselben Kristall von Ort zu Ort verschieden sein. Wenn wir trotzdem beim Leuzit oft große einheitlich auslöschende Partien antreffen, so muß die Ursache dafür in einem recht regelmäßigen Aufbau aus zwillingsorientierten Lamellen liegen. Diese Regelmäßigkeit der Lamellen brauchen wir auch zum Zustandekommen reiner Spektralfarben. Es ist so erklärlich, warum es nicht möglich ist, zu eindeutigen optischen Daten für den doppelbrechenden Leuzit zu kommen.

Bekanntlich läßt sich der etwa bei 620° gelegene Umwandlungspunkt der beiden Modifikationen nicht genau bestimmen. Z. B. zeigt die Kurve der Brechungsexponenten über der Temperatur einen durchaus stetigen Verlauf¹⁾. Auch dies läßt sich leicht verstehen, wenn man annimmt, daß die Umwandlung mit einem Zerfall in aller kleinste Einheiten eingeleitet wird.

Eingegangen den 9. April 1932.

1) F. Rinne und R. Kolb, N. Jb. 2, 157. 1910.

The Crystal Structure of *AuCd*.

By Arne Ölander in Stockholm.

(With 1 Figure.)

In the binary system cadmium-gold there exists an intermediate phase around 50 atomic per cent, called the β -phase. From measurements of the electrode potentials of these alloys the author drew the conclusion that the β -phase has a transition point at 267° , and that the transition heat is about 240 cal/mole. It was desirable to check the existence of this transition by some other method, and further to see if the crystal lattice was analogous to that of *AuZn* and β -brass.

Filings of an alloy with 47.5 atomic per cent cadmium were annealed in hydrogen in a sealed silica glass tube at 430° and at 220° during 40 hours, and quenched in water. The two samples were photographed in focussing cameras with *CrK*-radiation. However, they gave identical photograms. The lines observed are given in the table.

Table I.
Powder photogram of $Au_{1.05}Cd_{0.95}$.

<i>hkl</i>		$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
011	β	.0937	.0938	vw	
011	α	1127	1133	w	7
100	α	1316	1322	w—	3.5
110	β	1550	1554	vw	
020	β	1832	1837	w—	
110	α	1874	1877	w	10
101	α		1900	—	0
002	β	1916	1915	w	
111	β	2033	2033	m+	
020	α	2216	2218	m	18
002	α	2311	{ 2312 2316 }	m+	{ 25
021	β				
	?	2399		w	
111	α	2448	2455	st	77
021	α	2791	2796	m+	18
012	α		2867	—	0.4
112	β	3470	3469	vw	
120	α	3537	3540	w—	0.8
102	α	3628	3634	w	1.6
022	β	3750	3752	w	
121	α	4123	4118	w—	1.4
112	α	4192	4189	w	6
200	β	4385	4380	vw	

Table I (continuation).

hkl		$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
022	α	4530	4530	m +	9
013	β	4770	4767	vw	
030	α		4991	—	0.5
003	α		5201	—	0
130	β	5245	5228	w	
200	α	5292	5289	m	8
031	α		5569	—	0.2
131	β	5709	5707	w	
013	α	5760	5756	w—	0.9
210	α		5844	—	0.2
122	α	5865	5852	m—	1.0
113	β		5862		0
201	α		5867		
220	β	6226	6217	vw	
130	α	6313	6313	m	12
211	α	6423	6422	vw	1.8
103	α		6523	—	0
221	β	6711	6696	vw	
131	α	6893	6891	m	4.2
113	α	7082	7078	m +	26
032	α		7303	—	1.0
023	α	7427	7419	w	8
220	α	7511	7507	m	8
202	α	7603	7601	m	16
041	β	7828	7833	vw	
221	α	8088	8085	m	18
212	α		8156	—	0.5
132	α	8631	8625	st	36
123	α		8741	—	1.8
040	α		8874	—	0
004	α	9247	9246	m	14
041	α	9445	9458	m +	35
222	α	9817	9819	st	60

The $\sin^2 \theta$ -values for the α -lines may be condensed in the formula:

$$\sin^2 \theta = 0.13222 h^2 + 0.05546 k^2 + 0.05779 l^2.$$

From the weighted mean value of the wave lengths of the CrK_α -radiation 2.2862 Å.U. we get the dimensions of the elementary cell:

$$a = 3.144 \quad b = 4.851 \quad c = 4.745 \text{ Å.U.}$$

The specific weight of the alloy was found to be 14.5, hence there are four atoms in the unit cell.

The only space-groups compatible with the lines present and the requirement of space for the atoms are V^2 and V^2_h . It was not possible to explain

the observed intensities from a structure, possessing the symmetry of V^2 , but the V^2 -coordinates

$$0 \ u \ \frac{1}{2} \quad 0 -u \ \frac{3}{2}; \quad \frac{1}{2} \ v \ \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} -v \ \frac{3}{2}$$

proved satisfactory. We put the cadmium atoms in the two first places and gold atoms in the two second.

Owing to lack of space for the atoms, $u-v$ must be near $\frac{1}{2}$. We now observe that the interference 040 is not seen. The structure factor will vanish if $u-v=\frac{1}{2}$ and $u+v=\frac{1}{8}$. Hence the coordinates of the atoms are approximately:

$$\begin{array}{ll} \text{cadmium:} & 0 \ \frac{5}{16} \ \frac{1}{4} \quad 0 \ \frac{11}{16} \ \frac{3}{4} \\ \text{gold:} & \frac{1}{2} \ \frac{13}{16} \ \frac{1}{4} \quad \frac{1}{2} \ \frac{3}{16} \ \frac{3}{4} \end{array}$$

From these values the intensities of the lines have been calculated. The agreement with the estimated intensities is good, only 121 and 230 are weaker than calculated and 220, 341 and 202 stronger.

The set of coordinates can also be written

$$\begin{array}{ll} \text{Cd} & 0 \ 0 \ 0 \quad 0 \ \frac{5}{8} \ \frac{1}{2} \\ \text{Au} & \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \quad \frac{1}{2} \ \frac{1}{8} \ \frac{1}{2} \end{array}$$

and it is seen that this is a slightly deformed facecentered structure. If it were facecentered and moreover $b=c=a\sqrt{2}$ instead of $b=1.54a$ and $c=1.51a$ the structure would be that of caesium chloride.

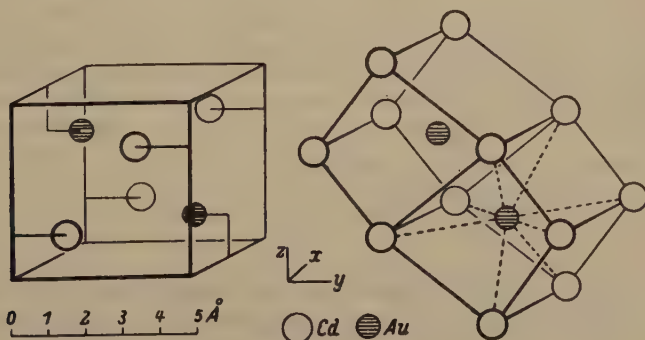


Fig. 1. The Unit Cell of $AuCd$ and its Similarity with the Caesium Chloride Lattice.

The alloy has thus a deformed caesium chloride lattice. Each atom is surrounded by eight of the other kind, but they are probably not at exactly the same distance; with the coordinates above four are on the distance 2.89 Å.U. and four on 2.94 Å.U.

It was not possible to quench the modification above 267° so that it could be photographed in an ordinary focussing camera.

Hence a wire of the metal was mounted in a Debye-camera, that could be filled with hydrogen, and in which the wire could be heated electrically¹).

1) The instrument used is described by Öhman, Z. physikal. Ch. (B)8, 84, 1930.

During the exposure the temperature of the wire was above the melting point of sodium acetate (322°), probably 400° – 450° . The accuracy was less than that obtained with the other cameras.

Table II.
Photogram of $Au_{1.05}Cd_{0.95}$ at 400° .

hkl		$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
400	α	.118	.1172	vw +	6
110	β	.195	.194	w	
110	α	.235	.234	st	68
111	α	.357	.352	vw	2
200	β	.395	.388	w—	
200	α	.470	.469	m	12
211	β	.587	{ .582 }	w	{ 3
210	α				
211	α	.702	.703	st	45
220	β	.776	.777	w	
220	α	.939	.938	st	57

This is the interference pattern from a lattice of cesium chloride type, the cube edge being 3.34 \AA.U. The distance from one atom to a neighbour is now 2.89 \AA.U.

The alloy has thus the same structure as the corresponding phases in the $AuZn$ and $CuZn$ systems, when the temperature is above 267° , whereas below this point the lattice will be "wrinkled" in a very remarkable way.

I wish to thank Prof. A. Westgren, who has permitted me to carry out the investigation in his laboratory.

University of Stockholm, Sweden.

Received April 18th, 1932.

Notiz über die Herstellung eines Lindemannglases für Kapillaren zwecks Aufnahme von luftempfindlichen Substanzen mit langwelliger Röntgenstrahlung.

Von A. Schleede und M. Wellmann.

Bei Gelegenheit der Durchführung einer Untersuchung über die Struktur der Einwirkungsprodukte von Alkalimetallen auf Graphit¹⁾ mußten diese äußerst luftempfindlichen Substanzen in Vakuumröhren zur Exposition gebracht werden. Benutzt man hierfür relativ kurzwellige Strahlung wie etwa die $Mo-K$ -Strahlung, so bestehen keine Schwierigkeiten, da diese Strahlung von gewöhnlichem Glas noch in genügendem Maße durchgelassen wird. Um eine möglichst große Aufteilung zu erhalten, verwendet man jedoch zur Herstellung von Strukturaufnahmen mit monochromatischer Strahlung

1) A. Schleede u. M. Wellmann, Z. physikal. Ch. B. 18, 1 (1932).

zumeist die langwelligere *Cu-K*- oder *Fe-K*-Strahlung. Diese Strahlungen werden aber von gewöhnlichem Glas bereits sehr stark absorbiert. Um die Absorption herabzusetzen, benutzt man vielfach die äußerst dünnwandigen sogenannten Markröhrchen¹⁾. Diese können aber wegen ihrer Empfindlichkeit gegen geringste mechanische Beanspruchung nicht evakuiert werden. Die Verfasser waren daher gezwungen, für ihre Versuche Röhren aus dem nur wenig absorbierenden Lindemannglas (Lithium-Beryllium-Borat) zu benutzen, wie es auch für die Herstellung der Fenster von Strukturröntgenröhren²⁾ Verwendung findet. Anfangs wurden hierfür fertige Kapillaren von der Technik bezogen. Da ihre Dimensionen jedoch ungeeignet waren, und da sie ferner von der Luftfeuchtigkeit ziemlich stark angegriffen wurden und besonders beim Erwärmen häufig entglasten, so wurde versucht, durch Variierung des Mischungsverhältnisses der Ausgangsmaterialien ein Lithium-Beryllium-Borat herzustellen, das günstigere Eigenschaften zeigte. Es wurde dabei Wert darauf gelegt, eine möglichst klare, homogene, blasen- und keimfreie Schmelze zu erhalten, die beim Erstarren nicht springt, sich gut ausziehen läßt und an der Luft möglichst beständig ist. Da den Verfassern die Herstellung eines solchen Glases gelang, und da sie annehmen, daß die Möglichkeit zur Herstellung von Lindemannkapillaren für manchen Strukturanalytiker von Interesse sein wird, so gestatten sie sich die sehr einfach zu handhabende Arbeitsweise nachfolgend mitzuteilen:

Es wurden gemischt 4,3 Gewichtsteile Lithiumkarbonat, 4,4 Teile Berylliumkarbonat und 18,5 Teile Borsäure. Diese wurden fein gepulvert, gut temischt und über einem Gebläse im Platintiegel geschmolzen. Porzellantiegel wurden vermieden, da aus ihnen leicht Kieselsäure gelöst und von der Schmelze aufgenommen werden kann. Es ist darauf zu achten, daß so hoch und so lange erhitzt wird, bis alle Kohlensäure entwichen und die Schmelze vollkommen klar und homogen ist. Dann wird die Temperatur soweit erniedrigt, daß die Schmelze gerade noch zähflüssig ist und zu Kapillaren ausgezogen werden kann. Man verfährt dabei am besten folgendermaßen: Ein Glasrohr von etwa 5—6 mm Durchmesser und etwa 12 cm Länge wird in die Schmelze hineingetaucht, damit ein Glasklumpen herausgeholt und durch vorsichtiges Hineinblasen in das freie Ende des Glasrohres wie eine Seifenblase mit einem Strohhalm zu einer Glasblase aufgeblasen. Um diese möglichst gleichmäßig zu gestalten, kann man das Glas immer wieder über einer Bunsenflamme erweichen. Schließlich wird die Glasblase mit Hilfe eines zweiten zugespitzten Glasrohres oder -stabes, immer unter vorsichtigem Hineinblasen, zu einer Kapillare ausgezogen. Mit einiger Übung gelingt es auf diese Weise, Kapillaren jeder beliebigen Wandstärke und lichten Weite herzustellen. Sie lassen sich gut abschmelzen, halten das Vakuum und waren für Röntgenaufnahmen ausgezeichnet verwendbar.

1) Fa. Hanff und Buest, Berlin.

2) Fa. C. H. F. Müller, Hamburg, und Fa. Siemens-Reiniger-Veifa, Berlin.

Hydrate der *d*-Weinsäure.

Von Marie Orlowa und A. Morosow in Omsk (West-Sibirien).

(Mit 3 Textfiguren.)

Die Weinsäure ist eine in mancher Beziehung interessante Substanz. Die Eigenheiten ihrer optischen und pyroelektrischen Eigenschaften, die Enantiomorphie usw. bieten ein weites Untersuchungsfeld, besonders da die Kristallformen dieser Substanz noch relativ wenig untersucht sind. Unter den vier isomeren Formen der Weinsäure (*d*- und *l*-Weinsäure, Mesoweinsäure und Traubensäure) ist die *d*-Säure am besten bekannt; dieselbe kristallisiert monoklin sphenoidisch. Die gewöhnliche Kristallform ist von De la Provostaye, Pasteur, Brook und Scacchi gemessen worden¹⁾. Für die *d*- und die *l*-Weinsäure sind, so viel ich weiß, in der Literatur keine Hydrate beschrieben; nur für die Mesoweinsäure und die Traubensäure (d. h. für optisch inaktive Formen) sind solche angegeben mit der Formel $C_4H_6O_6 \cdot H_2O$.

Auf Rat von Prof. P. P. Orlow wurden von mir mit A. Morosow Experimente angestellt zur Darstellung von Hydraten bei niedrigen Temperaturen, und es gelang uns, mehrere Formen zu erhalten.

Die Experimente wurden auf folgende Weise ausgeführt: Lösungen der *d*-Weinsäure, unter Erwärmen zubereitet, wurden im Winter hinter dem Vorfenster kalt gestellt und die darauffolgenden Veränderungen beobachtet. Fielen dabei Kristalle aus, so wurden dieselben im kalten Raume mit einer Pinzette aus der Lösung entfernt, mit Filtrierpapier abgetrocknet und in ein zuvor gewogenes Gläschen getan. Nachdem dasselbe die Temperatur des Zimmers angenommen, wurde es abermals gewogen, die Substanz in Wasser gelöst und mit einer ungefähr $\frac{1}{10}$ *n*-Lösung NaOH mit Phenolphthalein titriert.

Die Kontrolle der Titration wurde angestellt, indem man eine bestimmte Quantität $C_4H_6O_6$ titrierte.

Morosow nahm Lösungen der *d*-Weinsäure 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1 (die letzte gesättigt beim Erhitzen) und stellte dieselben gleich darauf vor das Fenster, wo die Temperatur -40°C war. Da aber das Experiment Mitte Februar (18. 2.) stattfand, und die Temperatur bald darauf zu steigen begann, erfolgte die Kristallisation, die nach 3 Tagen begann, in ihrem weiteren Verlauf bei milderem Wetter. Aus der einen Lösung (2 : 1) erschienen zuerst ganz kleine nadelförmige Kristalle und später größere prismatische. Dieselben wurden, wie erwähnt, aus der Lösung entfernt (5. 3. bei der Temperatur -5°C). Bei Zimmertemperatur zerflossen sie nicht. Im kalten Raume wurden die Kristalle auf eine Filternutsche gelegt, mit Filtrierpapier abgewischt, in der Luft getrocknet, gewogen und deren Wassergehalt auf zweierlei Weise festgestellt: erstens wurden die Kristalle in einem Exsikkator über H_2SO_4 , dann in einem Trockenschrank bei $100-110^\circ \text{C}$ getrocknet und aus dem Unterschied des Gewichtes der Wassergehalt bestimmt; zweitens wurde der Gehalt an $C_4H_6O_6$ in der oben erwähnten Weise durch Titrieren festgestellt.

1) Groth, Chem. Kryst. 3, 304.

Beide Verfahren ergaben gleiche Resultate, wobei das Vorhandensein von Kristallen eines Hydrates von der Formel $3C_4H_6O_6 \cdot H_2O$ festgestellt wurde. Diese Kristalle, anfangs ganz farblos, verwitterten bei dauerndem Verbleiben in gewöhnlicher Temperatur und wurden weiß.

In anderen Lösungen von schwächerer Konzentration wurde zwar anfangs das Ausscheiden kleiner nadelartiger Kristalle beobachtet, doch verschwanden dieselben bald. Nach längerer Zeit und Verdunsten fielen nur gewöhnliche Kristalle der *d*-Weinsäure aus.

Im Jahre 1928 wurde von mir eine beim Siedepunkt gesättigte Lösung $C_4H_6O_6$ (5 : 1) bei $-25^\circ C$ vor das Fenster gestellt. Es fielen viereckige kleine Tafeln in Form von Parallelogrammen aus, die bei gewöhnlicher Temperatur zerflossen. Die Bestimmung des Gehaltes an $C_4H_6O_6$ durch Titrieren ergab die Formel $C_4H_6O_6 \cdot 20H_2O$.

Diese Experimente wurden von mir 1929 und 1930 fortgeführt, wobei heiße Lösungen genommen und bei $-35^\circ C$ kalt gestellt wurden.

Beim Erkalten fielen feine zuerst nadelförmige Kristalle von der Formel $C_4H_6O_6 \cdot 10H_2O$ aus und später weiße zuckerähnliche Drusen $C_4H_6O_6 \cdot 7H_2O$, die, wie mir scheint, Kryohydrate sein könnten, wobei der flüssig gebliebene Rest sich als $C_4H_6O_6 \cdot 8H_2O$ erwies. Beide Hydrate waren nicht beständig und zerflossen bei gewöhnlicher Temperatur. Bei weiterem Verbleiben in der Kälte fielen aus der Lösung noch kleine längliche, doppelbrechende Tafeln von der Formel $2C_4H_6O_6 \cdot 3H_2O$.

Dieses Hydrat ist viel beständiger und zerfließt nicht bei gewöhnlicher Temperatur, verwittert jedoch nach längerer Zeit, und mit dem Wasserverlust werden die Kristalle weiß und undurchsichtig. Zuletzt entstanden

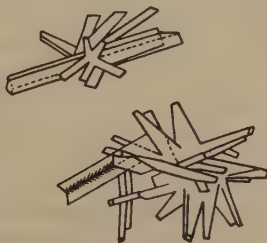


Fig. 1.

aus dieser Lösung Kristalle von prismatischem Habitus, die sich öfters in sonderbaren, flugzeugähnlichen Drusen gruppierten und sich als wasserfreie $C_4H_6O_6$ erwiesen (Fig. 1).

Die Messung der Winkel zweier Kristalle in der Zone parallel der Prismenachse ergab in dieser Zone drei Flächenpaare:

$$\begin{aligned} p : a &= (110) : (100) = 51^\circ 33' \\ p : p' &= (110) : (110) = 76^\circ 59' \\ a : x &= 52^\circ 75' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p : a &= (110) : (100) = 51^\circ 43' \\ p : p' &= (110) : (110) = 77^\circ 10' \\ a : x &= 51^\circ 1' \end{aligned}$$

Die übrigen Winkel der erhaltenen Kristalle bleiben einstweilen ungemessen, da deren Flächen sehr unvollkommene Signale lieferten.

Während des Sommers wurden die Lösungen stehen gelassen und ergaben nach Verdunsten des Wassers Kristalle der Weinsäure entweder in Form gleicher länglicher Täfelchen oder in Form von Dreiecken (Fig. 2 u. 3). Die Messung der Winkel an diesen letztern mit Hilfe eines Reflexionsgoniometers zeigte, daß deren Seitenflächen a die Fläche (100) ist, und die Fläche $p = (110)$.

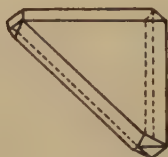


Fig. 2.



Fig. 3.

Die Ergebnisse der Messungen lauten:

$$\left. \begin{array}{l} p : a = (110) : (100) = 56^\circ 36' \\ p : p' = (110) : (110) = 76^\circ 48' \end{array} \right\} \text{ für die dreieckigen Tafeln.}$$

Die oben angeführten Versuche ergeben:

1. Die *d*-Weinsäure kann bei raschem Erkalten auf niedrige Temperatur mehrere Hydrate bilden.

2. Es gelang $C_4H_6O_6 \cdot 20H_2O$, $C_4H_6O_6 \cdot 10H_2O$, $C_4H_6O_6 \cdot 7H_2O$, sowie $3C_4H_6O_6 \cdot H_2O$ und $2C_4H_6O_6 \cdot 3H_2O$ darzustellen.

3. Die ersten drei Hydrate zerfließen bei gewöhnlicher Temperatur, die letzten zwei sind beständiger und verwittern erst nach längerer Zeit.

4. Hieraus kann man entnehmen, daß bei sehr niedriger Temperatur sich wasserreiche, bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständige Hydrate bilden, bei höheren Temperaturen dagegen solche von geringerem Wassergehalt, aber größerer Beständigkeit.

5. Beim Verdunsten in der Kälte ändern sich die Beziehungen der Wachstumsgeschwindigkeiten einzelner Flächen, und es entstehen tafelartige Formen, verschieden von den üblichen Kristallen, doch mit denselben Winkelbeziehungen.

Die vorliegende Arbeit wird von dem Verfasser als vorläufige Mitteilung veröffentlicht. Es sind noch weitere umständliche Beobachtungen und Messungen nötig, da einerseits die erhaltenen Kristalle nicht immer genügend helle Signale ergaben, was die Messungen erschwerte, und anderseits die Bedingungen des Entstehens der Hydrate weitere gründliche Beobachtungen erfordern.

Eingegangen den 30. April 1932.

Rotation of Carbon Chains in Crystals.

By J. D. Bernal in Cambridge.

In the course of an investigation on the relation between the crystal structure and optical properties of organic compounds I have made some observations on long chain compounds with rotating molecules.

So far rotating molecules have been found only in the amino chlorides $C_3-C_9^1$) and in the paraffins²⁾. I have observed both rotating and fixed forms in the normal alcohol, dodecylol, and a new fixed form in the octadecylammonium chloride.

Dodecylol³⁾ melts at 24°. On cooling very slowly it deposits large transparent plates of roughly hexagonal outline but without well developed faces. These plates are extremely flexible and show well marked basic cleavage. Under the microscope they give a uniaxial positive picture with the optic axis perpendicular to the plates. X-ray photographs show a hexagonal cell containing two molecules. These molecules must form a double layer of the alcohol-fatty acid type and lie on triad axes. This can only happen if the molecules are rotating about their long axes. The distance between the molecules is almost identical with that found by Müller for the hydrocarbons (see table). Taking his values for the length of carbon chain, the extra length contributed by the *OH* groups is only 1 Å proving that a small degree of overlapping must take place. On cooling these crystals below 16° they go over to another form. This can be observed in the polarising microscope as the appearance of 3 sets of biaxial bands inclined at sixty degrees to each other and apparently identical with the lath shaped crystals formed by cooling the liquid rapidly, and also with the ordinary form of the higher alcohols described below. On further cooling the crystal becomes a mass of interwoven biaxial bands which do not disappear on reheating to the melting point.

Hexadecylol crystallising in lozenge-shaped plates has a double layer inclined chain structure essentially similar to the α or high temperature fatty acids. The cell base is intermediate between these and the paraffins on account of the smaller space occupied by the *OH* group. The inclination of the chains to the base is 57°.

The transition from the lower to higher temperature types in the alcohols is different from that in the paraffins because in the latter the molecules have only to rotate about their long axes, while in the former they must also change their angle of tilt. This explains the comparatively discontinuous and irreversible character of the alcohol transformation.

In the lower alkylammonium halides rotating molecules have been observed by Hendricks at ordinary temperatures as far as C_{12} . Here the cells are tetragonal of side 5.0 5.1 5.2 for *Cl Br I* respectively, slightly larger than that of corresponding ammonium halide.

1) S. B. Hendricks, Nature 1930.

2) A. Müller, *ibid.* 1932.

3) Kindly prepared by Dr. Schulman.

Name	Formula	Temp. Form	Cell				Density ¹⁾ { cal obs }	No of mols per cell	Space group.	Optical Properties			
			a	b	c	β	$c \sin \beta$			a	β	γ	2 ν Sign
Paraffin	$C_{22}H_{46}$	low	7.45	4.97	77.2	90°	77.2	0.94	4	a	b	c	small +
		high	8.40 = $b \sqrt{3}$	4.85	77.2	90°	77.2	0.86	2	$\perp c$	$\perp c$	c	0 +
Alcohol	$C_{12}H_{24}OH$	high	8.25 = $b \sqrt{3}$	4.76	34.0	90°	34.0	0.945 0.905	2	$\perp c$	$\perp c$	c	0 +
		low	8.80	4.90	44.2	56°40'	37.0	1.00 0.99	4	$\perp c$	b	c	26° +
Acid	$C_{16}H_{32}O \cdot OH$	high	9.36	4.95	—	—	35.6	1.28?	4	c	b	c	small +
		high	4.96 = b	4.96	24.1	90°	24.1	1.14	2	$\perp c$	$\perp c$	c	0 +
Ammonio- Chloride	$C_{18}H_{37}NH_3Cl$	low	5.45	5.40	69.4	90°	69.4	1.09 0.97	4	b	a	c	77° —

1) The densities were measured by flotation in water-ammonia mixtures.

In the ammoniochlorides $C_{16}-C_{20}^{1)}$ this is no longer the case at ordinary temperatures. The compound $C_{18}H_2NH_3Cl$ was most thoroughly studied (see Table). The crystals are orthorhombic, well-developed, rectangular plates with basal and pinacoidal cleavages. There are 4 molecules per cell arranged in two double layers. Each double layer is similar to that of an alcohol or acid. The chains are inclined at an angle of about 48° as shown by the intensities of (1,0. 12) (1,0. 13) (1,0. 14) but unlike all other long chain compounds the chains, in alternate double layers, slope in opposite directions (see table). This is confirmed by the optical evidence²⁾. In contrast to other long chain compounds it is optically negative with the bisectrix α perpendicular to the plane of the chains in alternate double layers.

The ammoniohalides differ from the paraffins, alcohols and acids in having a pseudo tetragonal instead of pseudo hexagonal cell base. This is due to the ionic packing. In the lower members rotation is even easier than in the corresponding paraffins at the same temperature below its melting point. For C_{18} it would have the density .87 but for the higher members this arrangement is unstable. The square base is retained resulting in an even greater chain inclination than that of the normal alcohols and acids.

Mineralogical Museum. Cambridge.

Received May 14th 1932.

Notiz zur Frage der Gleichgewichtsform homöopolarer Kristalle.

Von I. N. Stranski und L. Krastanow in Sofia.

In einer früheren Arbeit von R. Kaischew und dem einen von uns³⁾ wurde der Versuch gemacht, die Gleichgewichtsformen einer Reihe von idealisierten homöopolaren Kristallen auf Grund der naheliegenden Annahme zu ermitteln, daß die Kristallbausteine an der Oberfläche alle mindestens ebenso fest gebunden sind wie am halben Kristall. Es wurde dabei mit Ausnahme des Falles der hexagonalen dichtesten Packung bei allen dort behandelten Fällen von einer einfachen Form ausgegangen, folgerichtig von derjenigen, welche von Flächen mit der kleinsten spezifischen Oberflächenenergie begrenzt sind. Nur bei der hexagonalen dichtesten Packung war die Ausgangsform eine von Basisflächen begrenzte Kristallplatte, welche seitlich willkürlich durch Prismenflächen ($10\bar{1}0$) abgegrenzt wurde.

Es besteht natürlich die Ungewißheit, ob die so angegebene Gleichgewichtsform für die hexagonale dichteste Packung noch von der willkürlich

1) Kindly prepared by Dr. N. K. Adam.

2) The optical measurements were made on a Fedorov goniometer through the kindness of Dr. Phillips.

3) I. N. Stranski und R. Kaischew, Z. Krist. 78, 373. 1931.

gewählten Ausgangsform abhängt. Daher haben wir anschließend eine Reihe von Ausgangsformen untersucht, indem als Basisplatten solche genommen wurden, welche seitlich nur von Flächen $(10\bar{1}0)$ bzw. $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}2)$ begrenzt sind.

Es ergab sich nun, daß die Gleichgewichtsform völlig unabhängig von den verschiedenen Ausgangsformen ist. Bei Berücksichtigung der drei ersten Nachbararten gelangt man stets zu der früher¹⁾ angegebenen Form, welche außer (0001) noch die Flächen $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}1)$ und $(01\bar{1}2)$ enthält²⁾. Bei Berücksichtigung der vierten Nachbararten erscheint noch $(01\bar{1}3)$.

Im allgemeinen können zwar auch andere (z. T. mit sehr großen Indizes) erscheinen. Es besteht aber ein deutlicher Unterschied zwischen den zur Gleichgewichtsform gerechneten Flächen und den nur gelegentlich erscheinenden. Während nämlich die ersteren stets auftreten, können letztere durch Variierung der Kristallflächeninhalte zum Verschwinden gebracht werden.

Es sei auch an dieser Stelle ausdrücklich betont, daß durch die so angegebene Gleichgewichtsform weder die relativen Ausdehnungen der Flächen festgesetzt, noch das Auftreten anderer Flächen verboten wird. Die Resultate, welche dieselbe ergibt, sollten demnach in erster Linie zur Diskussion von Ecken- und Kantenstrukturen herangezogen werden. Dabei sollte aber nicht außer acht gelassen werden, daß diesen Betrachtungen eine Reihe von einfachen Annahmen zugrunde gelegt worden ist, welche sicherlich nicht in vollem Maße in der Natur verwirklicht sind.

Eingegangen den 22. Mai 1932.

1) I. N. Stranski und R. Kaischew, Z. Krist. 78, 373. 1931.

2) Bei Berücksichtigung von nur zwei Nachbararten gelangt man zur gleichen Form.

Nach freundlicher persönlicher Mitteilung ist es Herrn M. Straumanis bei Fortsetzung seiner Wachstumsversuche mit Zn-Kristallen (Z. physikal. Ch. (B) 13, 316, 1931) gelungen, Wachstumsformen herzustellen, welche nur die Flächen (0001) , $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$ und $(10\bar{1}1)$ aufweisen, d. h. bis auf $(10\bar{1}2)$ alle Flächen der Gleichgewichtsform. Herr Straumanis äußert auch die Vermutung, daß diese Unstimmigkeit möglicherweise mit der Abweichung des Zn-Gitters von der dichtesten Kugelpackung zusammenhängt.

Die Raumgruppe des Bournonits (CuPbSbS_3).

Von Ivar Oftedal in Oslo.

Unter den im allgemeinen ziemlich komplizierten und von Strukturforschern bisher wenig bearbeiteten Sulfosalzen stellt der Bournonit anscheinend einen im Hinblick auf die Strukturbestimmung verhältnismäßig günstigen Fall dar. Die Kristalle sind rhombisch und schön kristallisiert und haben vielfach eine für Röntgenaufnahmen geeignete Größe; auch muß die Formel als ziemlich einfach bezeichnet werden. Da mir bei einer Gelegenheit ein Bernalsches Röntgengoniometer¹⁾ sowie geeignetes Material zur Verfügung stand, habe ich daher eine Bestimmung der Bournonitstruktur versucht. Obschon die erhaltenen Aufnahmen sehr gut waren und fast ausnahmslos eindeutig beziffert werden konnten, ist mir aber bisher die Strukturbestimmung nicht gelungen, und es ist fraglich ob sie auf Grundlage meines Beobachtungsmaterials überhaupt gelingen wird. Ich möchte daher an dieser Stelle meine Ergebnisse über Elementarzelle und Raumgruppe kurz mitteilen.

Die benutzten Kristalle stammten aus Horhausen und aus Cornwall. Es wurden insgesamt 49 Schaukelaufnahmen, jede mit Schaukelung über ein Gebiet von 15° , hergestellt. Als Drehachsen dienten hierbei die drei kristallographischen Achsen. Es wurde durchwegs Kupferstrahlung verwendet. Der Durchmesser der zylindrischen Kamera betrug 6,0 cm.

Die Bezifferung der Aufnahmen geschah nach dem graphischen Verfahren von J. D. Bernal²⁾. Das hierdurch erhaltene Beobachtungsmaterial war sehr reichhaltig. Insbesondere ergaben sich aus einer Reihe von 40 Aufnahmen eines und desselben Kristalls Intensitätsangaben für etwa 600 verschiedene Flächen. Ein Verzeichnis derselben kann natürlich hier keinen Platz finden; uns genügt ja auch die Kenntnis der etwaigen systematischen Auslöschungen.

Aus den Schichtlinienabständen der verschiedenen Arten von Aufnahmen ergeben sich im Mittel die folgenden Abmessungen der rhombischen Elementarzelle:

$$a = 8,40 \text{ \AA}, \quad b = 8,65 \text{ \AA}, \quad c = 7,75 \text{ \AA}.$$

Die Genauigkeit ist nicht sehr groß; die Fehlergrenzen dürften etwa $\pm 0,05 \text{ \AA}$ betragen. Das hieraus folgende Achsenverhältnis (I) ist — im Vergleich mit dem kristallographisch gefundenen (II):

	a	:	b	:	c
(I)	0,936	:	1	:	0,896
(II)	0,938	:	1	:	0,897

Das übliche kristallographische Achsenkreuz stimmt also mit demjenigen der Elementarzelle direkt überein.

1) J. D. Bernal, J. scient. Instr., 4, Nr. 9. 1927; 5, Nr. 8. 1928; 6, Nr. 10 u. 11. 1929.

2) J. D. Bernal, On the interpretation of X-ray, single crystal, rotation photographs. Pr. Roy. Soc. (A) 118, 117. 1927.

Die Dichteangaben für den Bournonit liegen in der Nähe von 5,83. Hieraus ergibt sich, daß eine Zelle mit den obigen Abmessungen etwa 3,9 „Moleküle“ CuPbSbS_3 enthalten muß. Z ist somit offenbar gleich 4.

Betreffs der Intensitätsverteilung zeigt das oben erwähnte Beobachtungsmaterial die folgende Eigentümlichkeit: Unter den etwa 80 Flächen mit Indizes von der Form $0kl$, welche infolge der Aufnahmebedingungen reflektieren sollten, wurden keine mit $k+l$ ungerade beobachtet. Die $0kl$ mit $k+l$ gerade wurden sämtlich beobachtet und zwar z. T. mit sehr hohen Intensitäten. Man muß somit annehmen, daß die Reflexe $0kl$ für $k+l$ ungerade ganz allgemein abwesend sind. Im übrigen wurden nur wenige Auslöschungen beobachtet, und dieselben lassen sich durch kein einfaches Gesetz zusammenfassen. Diese Bedingungen werden von zwei rhombischen Raumgruppen erfüllt, nämlich $C_{2v}^2 - Pmn$ und $V_k^3 - Pmn$. (In der üblichen Darstellung dieser Raumgruppen sind die Achsen den hier benutzten gegenüber vertauscht.) Zwischen diesen beiden Raumgruppen vermögen also die Auslöschungen nicht zu entscheiden. Da aber die Kristallbegrenzung des Bournonits, welche aus vielen Beobachtungen an zum Teil flächenreichen Kristallen bekannt ist, keine niedrigsymmetrische Kristallklasse vermuten läßt, muß die letztere Raumgruppe als die richtige angesehen werden, also:

$$V_k^3 - Pmn.$$

(Die obige a -Achse ist hier als c -Achse zu nehmen.)

Atomlagen sollen hier nicht vorgeschlagen werden. Die allgemeinen Punktlagen der Raumgruppe sind 8-zählig; im übrigen gibt es 4 Arten von 4-zähligen und 2 Arten von 2-zähligen Lagen. Parameterfrei sind nur 2 Arten der 4-zähligen Lagen. Die Festlegung sämtlicher Atome wird wahrscheinlich die Bestimmung von 9 oder 10 Parametern erfordern.

Die Aufnahmen wurden während eines Aufenthaltes in Cambridge (England) hergestellt. Für die Überlassung von Apparatur und Material bin ich den Herren Prof. Dr. A. Hutchinson und J. D. Bernal zu bestem Dank verpflichtet.

Oslo, Min.-geol. Museum im Mai 1932.

Eingegangen den 25. Mai 1932.

Bücherbesprechungen.

Winchell, Alexander Newton: **The Microscopic Characters of Artificial Inorganic Solid Substances or Artificial Minerals.** With a Chapter on the Universal Stage by Richard Conrad Emmons. Second edition, New York, John Wiley & Sons, Inc. 1931. Preis geb. 5.— Doll.

Die erste Auflage dieses Werkes erschien 1927 als Nr. 4 der »University of Wisconsin Studies in Science« unter dem Titel »The Optic and Microscopic Characters of Artificial Minerals« und umfaßte mit Index und Bestimmungstabellen 215 Seiten. Die neue Auflage ist auf 403 Seiten angewachsen und erscheint im gleichen Verlag und in der gleichen äußeren Aufmachung wie das bekannte dreibändige Werk des gleichen Verfassers »Elements of Optical Mineralogy«. Die starke Zunahme der Seitenzahl rührt nicht so sehr daher, daß der eigentliche beschreibende Teil eine so starke Vergrößerung erlitten hätte, als vielmehr davon, daß allgemeine Kapitel über Kristallographie und optische Untersuchungsmethoden beigegeben wurden. Diese allgemeinen Kapitel, die weitgehend mit den entsprechenden in des gleichen Verfassers »Elements« übereinstimmen, umfassen 150 Seiten und besprechen die wichtigsten Tatsachen aus der allgemeinen geometrischen und physikalischen Kristallographie, speziell aus der Optik, sowie die wichtigsten Instrumente. Merkwürdigerweise fehlen die Methoden des konvergenten Lichts, die mit einem bloßen Hinweis auf die betreffenden Kapitel in des Verfassers »Elements« abgetan werden. Nach der Meinung des Referenten ist aber gerade die konoskopische Kontrolle der optischen Orientierung eines Korns bei dessen Untersuchung mittels der Immersionsmethode meist unerläßlich, so daß die Nichtberücksichtigung der konoskopischen Methoden einigermaßen überrascht. Von besonderem Interesse für europäische Leser sind die Ausführungen über die verschiedenen Dispersionsmethoden zur Brechungsindexbestimmung, besonders über die Doppelvariationsmethode, wobei auch eine Abbildung der neuen kompletten Einrichtung von Bausch & Lomb gegeben wird. Bekanntlich verdankt man ja gerade den Autoren in dieser Hinsicht die größten Fortschritte. Jedem Kapitel sind als Anhang unter »Laboratory Work« Anleitungen zu Versuchen zur Illustration und Vertiefung des Stoffes beigegeben, die dem Studenten sehr gute Dienste leisten dürfen. Dieser, bisher hauptsächlich in amerikanischen Büchern gepflegte Brauch, wäre es wert, auch bei uns mehr berücksichtigt zu werden.

Wohl am interessantesten ist für europäische Leser das von R. C. Emmons beigezeichnete Kapitel über den Universaldrehtisch. Es zeigt deutlich, wie die Praxis der Universalmethoden im Begriffe ist in USA. und in Europa ganz verschiedene Wege einzuschlagen. Währenddem sich bei uns die stereographische Projektion unter Anwendung des Wulffschen Netzes vollständig

durchgesetzt hat und als einfach und für alle Zwecke ausreichend betrachtet wird, suchen die Autoren diese Art der Lösung der Probleme nach Möglichkeit zu umgehen. Zu diesem Zwecke schrecken sie auch nicht vor einer Komplizierung der Apparatur zurück, wie der von R. C. Emmons konstruierte und in Fig. 112 abgebildete Universalstisch mit 6 Achsen von Bausch & Lomb zeigt. Wenn der Referent glaubt sagen zu dürfen, daß die Universalmethoden im bisher geübten Sinne (Bestimmung der Indikatrixlage, Messung von 2 V und der Hauptdoppelbrechungen, Ermittlung von Zwillingengesetzen usw.) in ihrer Praxis bei uns besser durchgebildet sind, so zeigen die Abschnitte über die Ausführung der Doppelvariationsmethoden an mittels des Universalstisches orientierten Körnern (wobei mit Warmwasserheizung versehene Segmente verwendet werden), daß wir in dieser Hinsicht von unseren amerikanischen Kollegen noch viel lernen können.

Der beschreibende Teil umfaßt 185 Seiten und ist vom chemischen Standpunkte aus eingeteilt. Für jede Verbindung werden, soweit bekannt, gegeben: Chemische Zusammensetzung, Kristallsystem, Achsenverhältnis, Habitus, Verzwilligung, Spaltbarkeit, Härte, spez. Gewicht, Schmelzpunkt, Löslichkeit, optische Orientierung, Auslöschungsschiefen, Lichtbrechung, Doppelbrechung, optischer Charakter, Achsenwinkel, Dispersion, Farbe, Pleochroismus und Absorption. Die Darstellungsmethoden, insbesondere diejenigen, die gute Kristalle liefern, sind kurz erwähnt. Die Literatur ist, soweit der Ref. ersehen konnte, gewissenhaft angeführt. Zahlreiche Skizzen und Diagramme zur Illustration der optischen Verhältnisse von Mischkristallen ergänzen den Text.

Der dritte Teil umfaßt 36 Seiten Bestimmungstabellen. Die Anordnung der isotropen Substanzen erfolgt nach steigendem n , die der anisotropen nach steigendem n_ω bzw. n_β . Die übrigen Kolonnen geben n_γ und n_α , bzw. $n_\gamma - n_\alpha$, wenn nur dieses bekannt ist, den optischen Charakter, sowie die Dispersion $n_F - n_C$ oder $n_H - n_{Li}$, 2 V, die chemische Zusammensetzung, das Kristallsystem, die Spaltbarkeit, den Kristallhabitus, die optische Orientierung, Farbe, Pleochroismus usw. Ein sorgfältiges alphabetisches Register von 22 Seiten beschließt den Band.

Jeder der mit künstlichen anorganischen kristallisierten Substanzen zu tun hat, sei es als wissenschaftlich oder technisch Arbeitender zur Identifizierung von Reaktionsprodukten oder zur Prüfung von Rohmaterialien, oder sei es z. B. zum Heraussuchen von Körpern mit bestimmten optischen Eigenschaften als Übungsbeispiele für ein Praktikum, wird den handlichen und preiswerten Band mit Vorteil zu Rate ziehen.

Conrad Burri.

Investigations on the X-Ray Crystal Structures of CaCrO_4 , $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

By

John Henry Clouse in Chicago.

(With 1 figure.)

Introduction.

It is well known that most RMX_4 crystals belong to comparatively few types, that is BaSO_4 , CaSO_4 , CaWO_4 , MgWO_4 , ZrSiO_4 , and KClO_4 at elevated temperature. No previous crystallographic work has been done on CaCrO_4 .

The purpose of the present work is to make a complete determination of the crystal structure of CaCrO_4 and to obtain some information on the hydrates $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

The methods used were those of Laue, complete rotation, oscillation, and powder. Visual estimation of the intensities served as a check of the parameter determinations from consideration of the F -curves and structure factors.

Preparation of the crystals.

a) Anhydrous CaCrO_4 . Crystals were grown by the method described by Bourgeois¹⁾, that is by melting together CaCl_2 , K_2CrO_4 and Na_2CrO_4 . The resulting crystals were fine needles. Their physical and chemical properties are not well known. Bourgeois considered them to be orthorhombic and isomorphous with Anhydrite. Groth²⁾ gives no crystallographic measurements.

b) The Dihydrate $\beta\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Crystals were prepared by the method described by Mylius and Wrocken³⁾, that is by evaporating at room temperature a neutral solution of chromic acid and lime water. The crystals appear after several weeks, and usually only a few are well developed. It was found that the crystals could also be obtained in a few

1) M. Léon Bourgeois, C. r. 88, 382. 1879.

2) P. Groth, Chem. Kryst. 2, 381. 1908.

3) Mylius and Wrocken, Abh. Phys.-Techn. Reichsanst. 8, 462. 1900.

days by evaporating at room temperature a concentrated solution of Na_2CrO_4 to which a small amount of CaCl_2 had been added. The crystals made in this way were well developed and gave the same X-ray diffraction patterns as those obtained by Mylius and Wrocken's method.

c) The monohydrate $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Crystals were grown from the solutions described under (b) except that the temperature was increased to about 30°C . The monohydrate is the most stable of the hydrates of CaCrO_4 at ordinary temperatures.

The determination of the complete structure of CaCrO_4 .

a) Unit cell and space group. Laue photographs taken with the beam parallel to the needle axis showed complete tetragonal symmetry. The assumption of Bourgeois that CaCrO_4 is isomorphous with CaSO_4 consequently is incorrect.

An approximate unit cell size was determined from rotating single crystal photographs. An accurate cell size was then determined from a powder photograph using NaCl as a standard. The following values were obtained:

$$a = 7.25 \pm 0.02 \text{ \AA} \quad c = 6.34 \pm 0.02 \text{ \AA} \quad c/a = 0.875.$$

The density 3.12 at 20°C was determined by the pycnometer method. The unit cell size and the density give 4.04, that is 4 molecules in the unit cell. The calculated density is 3.09.

All reflections appearing on Laue, rotating crystal and powder photographs were found to have $h + k + l$ even. This shows that the structure is built on a body centered lattice. The Laue photographs were indexed by the usual gnomonic projection and the rotating crystal photographs by the graphical method of J. D. Bernal¹⁾.

Since the Laue photographs show full tetragonal symmetry the space group must be one of the following V_a^n , C_{4v}^m , D_4^n , or D_{4h}^n . Of these space groups only the ones based upon a body centered translation lattice come into consideration. As *hol* reflections are present in odd orders, the space groups D_{4h}^{18} , C_{4v}^{10} , and C_{4v}^{12} have to be rejected.

The absences recorded in the photographs are:

- hkl absent if $h + k + l$ is odd
- $hk0$ absent in odd orders
- hhl absent in odd orders if $l = 4m$
- hhl absent in 2nd, 6th . . . order if l is odd.

1) J. D. Bernal, *Pr. Roy. Soc. (A)* **113**, 447. 1926.

Of the possible space groups only D_{4h}^{19} can account for all these absences, so that we may conclude that D_{4h}^{19} ($I 4/a m d$) is the correct space group.

As there are 4 molecules in the unit cell we have to put

$$4 \text{ Ca in } (0 \ 0 \ 0) \ (0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{4}) \ (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{3}{4}) \ (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$$

$$4 \text{ Cr in } (0 \ 0 \ \frac{1}{2}) \ (0 \ \frac{1}{2} \ \frac{3}{4}) \ (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{4}) \ (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0).$$

As the reflection $(3 \ 1 \ 4)$ has been observed it follows that the 16 oxygen atoms must have the positions

$$\begin{aligned} 16 \text{ O in } & (0 \ u \ v) \ (u \ \frac{1}{2} \ v + \frac{1}{4}) \ (0 \ \bar{u} \ v) \ (\frac{1}{2} - u \ 0 \ v + \frac{3}{4}) \\ & (\frac{1}{2} \ u \ \frac{3}{4} - v) \ (u + \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} - v) \ (\frac{1}{2} \ \bar{u} \ \frac{3}{4} - v) \ (\bar{u} \ 0 \ \bar{v}) \\ & (\frac{1}{2} \ u + \frac{1}{2} \ v + \frac{1}{2}) \ (u + \frac{1}{2} \ 0 \ v + \frac{3}{4}) \ (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} - u \ v + \frac{1}{2}) \ (\bar{u} \ \frac{1}{2} \ v + \frac{1}{4}) \\ & (0 \ u + \frac{1}{2} \ \frac{1}{4} - v) \ (u \ 0 \ \bar{v}) \ (0 \ \frac{1}{2} - u \ \frac{1}{4} - v) \ (\frac{1}{2} - u \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} - v). \end{aligned}$$

Thus the atomic arrangement is characterized by only two parameters. The Laue photographs give no useful intensity data. The determination of the parameter values u and v is based upon data from the oscillation and powder photographs.

From the general equation for the structure amplitude,

$$F_{hkl} = \sum_p^v F_p [\cos 2\pi (hx + ky + lz) + i \sin 2\pi (hx + ky + lz)]$$

the following special structure amplitudes were derived:

a) When h and k even and $l = n \cdot 4$, or when h and k odd and $l = 2 \cdot (2n + 1)$

$$|F| = 4F_{Ca} + 4F_{Cr} + 8F_O \cos 2\pi lv (-\cos 2\pi hu + \cos 2\pi ku)$$

b) When h and k odd and $l = n \cdot 4$, or when h and k even and $l = 2 \cdot 2n$

$$(2n + 1).$$

$$|F| = 8F_O \sin 2\pi lv (-\cos 2\pi hu + \cos 2\pi ku).$$

c) When l is odd.

$$|F| = \sqrt{2} [2F_{Ca} + 2F_{Cr} + 4F_O [\cos 2\pi hu (\cos 2\pi lv + \sin 2\pi lv) + \cos 2\pi ku (\cos 2\pi lv - \sin 2\pi lv)]]$$

The reflections $(4 \ 2 \ 2)$ and $(6 \ 0 \ 2)$ are both absent. The structure amplitudes for these reflections are

$$F_{442} = i8F_O \sin 2\pi 2v (-\cos 2\pi 4u + \cos 2\pi 2u)$$

$$F_{602} = i8F_O \sin 2\pi 2v (l - \cos 2\pi 6u).$$

The term $\sin 2\pi 2v$ is large since $(2 \ 0 \ 2)$ is a strong reflection, the structure amplitude for $(2 \ 0 \ 2)$ being

$$F_{202} = i8F_O \sin 2\pi 2v (l - \cos 2\pi 2u).$$

Consequently; $\cos 2\pi 2u - \cos 2\pi 4u = 0$

$$1 - \cos 2\pi 6u = 0.$$

This gives $u = 0.17, 0.33$ and 0.50 .

The latter value would make the amplitude for $(2\ 0\ 2)$ nil. So $u = 0.50$ must be discarded. It is immaterial which of the two values $u = 0.17$ or $u = 0.33$ we choose. We shall choose $u = 0.17$.

Having thus determined the value of u it is a relatively simple matter to fix the other parameter v . The value of v which gives the best agreement is $v = 0.34$.

It will be noted in table I that there are a few minor discrepancies, which, however, can be easily explained. For example, the $(2\ 0\ 2)$ reflection appears with the same intensity as $(2\ 2\ 0)$, whereas the structure amplitudes are 54 and 82 respectively. Similarly, $(1\ 0\ 3)$ is observed with greater intensity than $(3\ 0\ 1)$ while the calculated structure amplitude shows the reverse relation.

All observations in table I have been collected from oscillation photographs around the c -axis. Due to the fact that the intensity¹⁾ is proportional to $\frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda l}{c \sin 2\theta}\right)^2}}$, the intensity of reflections from

planes $(h\ k\ l)$ when l is large will appear stronger. When this correction is used the above discrepancies disappear. The " F " curves²⁾ shown in table II were used in calculating the structure amplitudes.

As will be seen in table III which contains the results obtained from a comparison photograph of NaCl and CaCrO_4 , the agreement between observed and calculated intensity is quite satisfactory.

The intensities were calculated from the relation

$$I = |F|^2 f$$

where I = intensity, F = structure factor, and f = number of equivalent planes contributing to reflection.

b) Discussion of the structure. A projection of the structure on the c face is reproduced in Fig. I. Chromium is surrounded by four oxygen atoms forming a tetrahedron. $\text{Cr} - \text{O}$ distance is $1.64\ \text{\AA}$. Around the calcium atom there are eight oxygen atoms, four at $2.51\ \text{\AA}$ and four

1) H. Ott, Handbuch der Experimentalphysik 7, 161. 1928.

2) The F curves for calcium and chromium were calculated by Thomas' method, Z. Krist. 69, 134. 1928. The F curves for oxygen are taken from a paper by J. West, Z. Krist. 74, 306. 1930.

Table I. Rotating crystal photograph data.

Indices	$\sin \theta$	$ F $	Observed intensity	Indices	$\sin \theta$	$ F $	Observed intensity
101	0.0744	23	W	512	0.2738	75	M
200	0.0979	164	VS	440	0.2771	81	M
211	0.1230	37	W	530	0.2857	0	Nil
112	0.1317	102	VS	600	0.2905	114	S
220	0.1349	82	S	433	0.2968	25	W—
202	0.1488	54	S	503	0.2968	8	VW
310	0.1517	0	Nil	404	0.2977	76	M
301	0.1573	33	W	611	0.3019	13	VVVW
103	0.1749	23	M	424	0.3056	91	S—
222	0.1781	0	Nil	532	0.3068	98	M
321	0.1854	18	VW	620	0.3098	89	M
312	0.1912	128	VS	602	0.3146	0	Nil
400	0.1963	126	VS	541	0.3188	17	VVW
213	0.2006	8	VVW	622	0.3297	21	W—
330	0.2079	0	Nil	631	0.3332	5	Nil
411	0.2143	25	VW	514	0.3358	12	VVVW
420	0.2182	77	S—	550	0.3464	0	Nil
303	0.2233	14	VW	701	0.3474	4	Nil
402	0.2251	29	W	334	0.3527	0	Nil
332	0.2361	87	S	460	0.3533	78	M
422	0.2361	2	Nil	444	0.3564	77	M
323	0.2413	19	W	534	0.3631	3	VVW
204	0.2447	87	VS	552	0.3641	63	M—
510	0.2498	0	Nil	712	0.3641	64	M—
431	0.2513	8	VVVW	642	0.3705	14	VVVW
501	0.2513	18	VW	730	0.3731	0	Nil
413	0.2629	7	Nil	624	0.3828	64	M
224	0.2635	104	S	372	0.3895	63	M—
521	0.2697	17	VW	800	0.3919	60	W
314	0.2725	21	W	604	0.4031	53	M—
				464	0.4185	61	W

Table II.

F-curve values used for calcium chromate structure (MoK_{α}).

$\sin \theta$	<i>Cr</i>	<i>O</i>	<i>Ca</i>
0.05	22.2	7.0	18.3
0.10	19.4	6.2	16.0
0.15	17.0	4.8	13.4
0.20	15.0	3.6	11.5
0.25	13.2	2.6	9.9
0.30	11.8	2.0	8.7
0.35	10.6	1.6	7.7
0.40	9.6	1.2	6.8

Table III. Powder crystal photograph data.

Indices	$\sin^2 \theta$ calculated	$\sin^2 \theta$ observed	$ F ^2 f$	Intensity observed
110	0.00480		Nil	
101	0.00554	0.00554	0.4	1
200	0.00960	0.00976	10.7	10
002	0.01256		Nil	
211	0.01514	0.01495	2.1	3
112	0.01736	0.01752	8.3	8
220	0.01920	0.01896	2.7	3
202	0.02216	0.02221	2.3	5
310	0.02400		Nil	
301	0.02474	0.02439	0.9	2
103	0.03066	0.03077	0.4	1
222	0.03176		Nil	
321	0.03434		0.5	
312	0.03656	0.03641	26.2	10
400	0.03840	0.03817	6.4	5
213	0.04026		0.1	
330	0.04320		Nil	
411	0.04394	0.04371	1.0	1
420	0.04800	0.04818	4.7	4
303	0.04986		0.1	
004	0.05024		1.3}	2
402	0.05096	0.05106	0.7}	
114	0.05504		Nil	
332	0.05576	0.05612	6.1	6
422	0.05576		Nil	
323	0.05946	0.06038	0.8}	6
204	0.05984		6.1}	
510	0.06240		Nil	
431	0.06314		0.1	
501	0.06314		0.3	
413	0.06906	0.07026	1.3}	8
224	0.06944		8.7}	
521	0.07274		0.5	
314	0.07424		0.7}	
512	0.07496	0.07503	9.0}	8
440	0.07680		0.3	
105	0.08090		0.4	
530	0.08160		Nil	
600	0.08640	0.08670	5.2	3
433	0.08826		0.9	
503	0.08826		Nil	
404	0.08864	0.08891	4.6	4
442	0.08936		Nil	
611	0.09114		0.5	
334	0.09344		Nil	
424	0.09344	0.09340	13.2	6

at 2.39 Å. The average distance $Ca - O = 2.45$ Å. The oxygen to oxygen distances in the CrO_4 group are 2.58 Å and 2.41 Å; average $O - O$ distance 2.49 Å.

The distance between oxygens belonging to the different CrO_4 tetrahedra is never less than 2.91 Å, which is in agreement with results by Zachariasen¹⁾. The cations all have large distances from each other, indicating the stability of the lattice.

The $Cr - O$ distance 1.64 Å compares very well with 1.60 Å as found by Zachariasen and Ziegler²⁾ for potassium chromate. The $Ca - O$ distance 2.45 Å agrees with results published by Zachariasen³⁾ who obtained 2.49 Å for $Ca - O$ for coordination number 8.

Table IV shows definitely that $CaCrO_4$ is isomorphous with the Zircon structures $ZrSiO_4$ ⁴⁾ and YPO_4 ⁵⁾.

A brief note containing some preliminary results of this investigation⁶⁾ appeared in the Zeitschrift für Kristallographie some time ago.

Table IV.
Dimensions of the zircon structures.

Compound	a	c	c/a	Space group	Parameters	
					u	v
$ZrSiO_4$	6.60	5.88	0.890	D_{4h}^{19}	0.20	0.34
YPO_4	6.88	6.01	0.873	D_{4h}^{19}	0.17	0.31
$CaCrO_4$	7.25	6.34	0.875	D_{4h}^{19}	0.17	0.34

Investigation of the monohydrate.

a) Crystallographic data.

Crystal system: orthorhombic bipyramidal⁷⁾.

Axial ratio $a : b : c = 0.6292 : 1 : 0.6404$.

The density given by Wyruboff is 4.793⁸⁾.

b) Unit cell size and space group. The oscillation photographs give for the cell size

$$a = 7.99 \text{ Å} \quad b = 12.77 \text{ Å} \quad c = 8.11 \text{ Å}.$$

- 1) W. H. Zachariasen, Z. Krist. 80, 137. 1931.
- 2) W. H. Zachariasen and G. E. Ziegler, Z. Krist. 80, 164. 1931.
- 3) W. H. Zachariasen, Z. Krist. 80, 137. 1931.
- 4) R. W. G. Wyckoff and S. B. Hendricks, Z. Krist. 66, 95. 1927.
- 5) L. Vegard, Phil. Mag. 4, 511. 1927.
- 6) J. H. Clouse, Z. Krist. 76, 285. 1930.
- 7) P. Groth, Chem. Kryst. 2, 397. 1908.
- 8) M. G. Wyruboff, Bull. Soc. France Min. 14, 203, 327. 1891.

The cell contains 8.07, that is, 8, molecules. Many oscillation photographs about the a , b and c axis were completely indexed¹⁾.

The results obtained from the Laue photographs were used as a check on the oscillation data. Table V contains a list of reflections obtained from the oscillation photographs. An inspection of this table together with results from Laue photographs shows the following regularities

hkl all kinds present
 $h0l$ absent if h is odd
 $hk0$ absent if k is odd
 $0kl$ absent if l is odd.

Since the crystal is bipyramidal the space group must be V_h^n . Of all the possible space groups only V_h^{15} can account for these absences. Therefore we may conclude that $V_h^{15} (Pcab)$ is the space group.

The number of parameters is probably 24, so that a determination of the complete structure on the basis of photographic intensities seems hopeless.

Table V. $CaCrO_4 \cdot H_2O$ oscillation photograph data.

$h0l$	$hk0$	$0kl$	hkl	$00l$	$h00$	$0k0$
201	140	012	135	002	400	040
202	160	014	145	004	600	060
203	180	016	155	006	800	080
204	1100	018	163			0400
205	1120	026	171			
206	220	032	175			
207	240	042	184			
401	260	054	191			
402	280	062	212			
404	2120	072	213			
405	320	092	266			
406	340	0112	276			
601	360	0132	286			
602	380		312			
604	420		313			
605	440		391			
804	460		396			
	480		412			
	4100		571			
	4120		652			
	520		681			
	620		712			
	820		713			

1) J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. (A) 118, 417. 1926.

Investigation of the β dihydrate.

a) Crystallographic data.

Crystal system: orthorhombic bipyramidal¹⁾.

Axial ratio $a : b : c = 0.69416 : 1 : 0.73877$.

No density determinations are given in the literature.

b) Unit cell and space group. Laue and oscillation photographs of these crystals were made. Density determinations at room temperature by the suspension method gave 2.50. The oscillation photographs give for the cell size

$$a = 16.02 \text{ \AA} \quad b = 11.39 \text{ \AA} \quad c = 5.60 \text{ \AA}$$

$$\text{Axial ratio } a : b : c = 1.4062 : 1 : 0.4915.$$

The cell contains 8.05, that is, 8 molecules.

These results were checked with gnomonic projections from Laue photographs. Evidently the a -axis of the morphological examination should be doubled and the c -axis multiplied by two-thirds. The Miller indices of the faces occurring on the crystals referred to the new axes are given in Table VI. Many oscillation photographs about the a , b and c axes were completely indexed²⁾. The indices obtained from the Laue photographs gave no inconsistencies with these results.

Table VI.
Indices of faces $\beta\text{CaCrO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

hkl old	hkl new	hkl old	hkl new
$b\ 010$	010	$q\ 0114$	$0338 \sim 041$
$c\ 001$	001	$o\ 223$	211
$a\ 100$	100	$s\ 103$	101
$m\ 110$	210	$n\ 120$	110
$r\ 101$	301		

Table VII contains a list of reflections obtained from the oscillation photographs. An inspection of this table together with results from Laue photographs shows the following regularities

hkl all kinds present

$hk0$ absent if k is odd

$0kl$ absent if l is odd

$h0l$ all kinds present.

1) P. Groth, Chem. Kryst. 2, 408. 1908.

2) J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. (A) 118, 117. 1926.

Table VII.
 $\beta\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oscillation photograph data.

$h\ 0\ l$	$h\ k\ 0$	$0\ k\ l$	$h\ k\ l$	$0\ 0\ l$	$h\ 0\ 0$	$0\ k\ 0$
102	230	022	111	002	400	060
101	250	023	121	004	1000	
104	270	025	123	001	1200	
202	280	041	133			
301	290	042	172			
302	410	061	193			
303	420	062	212			
304	430	082	213			
401	440	0102	223			
402	450		224			
403	610		232			
405	620		233			
502	630		261			
503	640		312			
601	650		315			
602	670		324			
603	830		325			
701	840		342			
702			354			
703			411			
801			412			
802			413			

The crystal is bipyramidal, hence the space groups must be V_h^n . Of all the possible space groups only V_h^{11} can account for these absences. Therefore we may conclude that V_h^{11} ($Pcmb$) is the space group. Also, the number of parameters is near 20, too great to allow a complete determination of the structure.

Summary.

The structure of CaCrO_4 was determined by means intensity measurements from oscillation and powder photographs. The tetragonal unit cell containing 4 molecules has the dimensions

$$a = 7.25 \text{ \AA} \quad b = 6.34 \text{ \AA} \quad c/a = 0.875$$

The space group is D_{4h}^{19} ($I4/amd$). The parameters are $u = 0.17$ and $v = 0.34$.

Chromium is surrounded tetrahedrally by four oxygen atoms at a distance of 1.64 Å. Calcium is surrounded by eight oxygen atoms at a distance of 2.45 Å.

The approximate cell size and probable space groups of $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\beta\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were determined by means of data obtained from

Laue and oscillation photographs. The orthorhombic unit cell in each case contains eight molecules.

The cell size of $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is

$$a = 7.99 \text{ \AA} \quad b = 12.77 \text{ \AA} \quad c = 8.11 \text{ \AA}$$

The probable space group is $V_h^{15} (Pca b)$.

The cell size of $\beta\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is

$$a = 16.02 \text{ \AA} \quad b = 11.39 \text{ \AA} \quad c = 5.60 \text{ \AA}$$

The probable space group is $V_h^{11} (Pc m b)$.

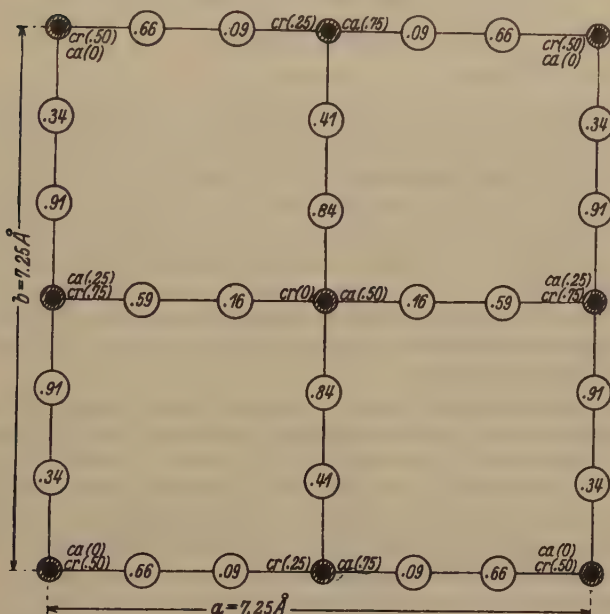


Fig. 1. CaCrO_4 . Projection on the c face. Large clear, small black, and crosshatched circles represent oxygen, chromium and calcium respectively. Numbers represent height of atoms along the c axis, in fractions of the c axis.

I wish to express my sincere thanks to Dr. W. H. Zachariasen for his keen interest and advice during the progress of this work.

Received May 2nd 1932.

Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago. April 18, 1932.

Über das Osmiridium¹⁾.

Abhandlung I.

Von

O. E. Swjaginzeff in Leningrad.

(Mit 6 Textfiguren.)

I.

Das Osmiridium wurde im XVII. Jahrh. in Südamerika zugleich mit dem gediegenen Platin entdeckt. Späterhin (1819) wurden Lagerstätten dieses Minerals im Ural und in anderen Ländern aufgefunden. Gegenwärtig sind folgende Lagerstätten des Osmiridiums bekannt: Brasilien und Kolumbien (Südamerika), die Kreise von Newjansk, Swerdlowsk, SySSERT und Mias (Ural), das Gebiet des Wilui-flusses und Transbaikalien (Sibirien), Chokado (Japan), die Inseln Tasmanien und Borneo, Transval u. a.

Das Osmiridium wurde zuerst wissenschaftlich untersucht von Tennant²⁾ (1803), der die beiden damals noch unbekannten Hauptbestandteile dieses Minerals, Osmium und Iridium, feststellte.

In den darauf folgenden Jahren wurden Proben des Osmiridiums aus Südamerika, dem Ural und anderen Gegenden von Vauquelin³⁾, Breithaupt⁴⁾, Osann⁵⁾, Engelhardt⁶⁾, Warwinski⁷⁾, Ljubarski⁸⁾, Wöhler⁹⁾ u. a. untersucht. Jedoch beschränkte sich die Mehrzahl der Forscher, infolge Mangel an einer ausgearbeiteten Methodik der chemischen Analyse, auf eine äußerliche Beschreibung, bisweilen auch auf Bestimmung des spezifischen Gewichtes und auf einige qualitative chemische Reaktionen.

1) Vorgetragen den 27. Mai 1929 in einer gemeinschaftlichen Sitzung des Instituts für Erforsch. d. Plat. u. a. Edelmetalle und des Instituts für physikalisch-chemische Analyse.

2) S. Tennant, Phil. Trans. 1804, 94.

3) L. N. Vauquelin, Ann. Chim. 89, 150. 1814.

4) A. Breithaupt, Ann. Physik 8, 500. 1826; Bergwerk-Z. Ang. 1897; J. Ch. (Schweigers) 52, 165. 1828.

5) G. Osann, Ann. Physik 8, 505. 1826.

6) M. Engelhardt, Mag. Pharm. 24, 93. 1828.

7) I. Warwinski, N. Mag. Naturgeschichte, hrsg. von Dwigubski Nr. 12, M. 1822 u. Mitt.

8) W. Ljubarski, Vaterl. Ann. 42, 20. 1823; Ber. Inst. Erforsch. Platin Edelmet. H. 5, S. 201. 1927.

9) J. Wöhler, Ann. Chim. 54, 317. 1833.

Die erste eingehende quantitative chemische Untersuchung des Osmiridiums wurde von Rose¹⁾ und Berzelius²⁾ vorgenommen.

Berzelius hat die analytische Methodik der Trennung und Bestimmung der Platingruppe angehörigen Metalle eingehend ausgearbeitet und die erste Analyse des Osmiridiums ausgeführt (S. Analyse 1 X der Tab. I).

Berzelius schrieb den hellen Osmiridiumkörnern aus dem niedertagilschen Kreise, die eine annähernd gleiche Quantität von Osmium und Iridium enthalten, die Formel $OsIr$ zu und hielt sie für eine bestimmte chemische Verbindung. In dem gleichen Sinne wurden die bleigrauen, an Osmium reicheren Proben von ihm als Verbindungen der Zusammensetzungen $IrOs_3$ und $IrOs_4$ behandelt.

In vollem Einverständnis mit Berzelius unterscheidet Rose zwei Abarten des Osmiridiums, die helle und die bleigraue. Die erstere bildet Kristalle aus Newjansk in Form von Körnern und hexagonalen Dodekaedern, welche in sechseckige Platten, parallel den Grundflächen spalten. Sie besitzen die Härte des Quarzes, ihr spezifisches Gewicht ist $19.386 \div 19.471$. Reicher an Osmium ist die andere Abart des Osmiridiums aus Niedertagil, von derselben Form wie die vorige, mit denselben Winkeln zwischen den Kristallflächen, vom spezifischen Gewicht 21.118. Sowohl Rose wie auch Berzelius waren der Meinung, daß die gleiche Form der Kristallbildung des Osmiridiums von verschiedenem Chemismus eine Folge der Isomorphie der dasselbe bildenden Metalle, Osmium und Iridium, sei.

Nicht zu vergessen ist die Untersuchung Hermanns³⁾, der zwei neue Abarten des Osmiridiums beschrieb: Osmit und Irit. Der Osmit stellt dunkle, weiche und infolge der Weichheit abgerundete, an Osmium reiche Körner dar. Der Irit ist von schwarzer Farbe und besteht aus Osmium, Iridium, Chrom und Eisen beim spezifischen Gewicht 6.056. Für den Irit stellte Hermann die Formel $OsIr + Fe_4Cr_3$ auf (nach Berzelius). In der Folge wurde das Vorhandensein dieses Minerals in Zweifel gezogen: allem Anschein nach bildet es ein Gemisch von Osmiridium und Eisenchromid.

Eine genaue Analyse und Beschreibung des Osmits und Irits ist bis jetzt noch von keiner Seite in Angriff genommen worden.

Im Jahr 1844 erschien das klassische Werk von Karl Klaus, »Chemische Untersuchung der Reste des Uralschen Platinerzes und des Metalles Ruthenium«⁴⁾, welches eine ausführliche Beschreibung seiner Untersuchung über den Bestand der Platinreste, unter anderm auch der »unlösbaren Reste« enthält, die zum großen Teil aus Osmiridium bestehen. Klaus hat die Methode der Analyse der unlösbaren Reste ausführlich bearbeitet und die Resultate der Analysen dargelegt. Unter den Bestandteilen ist zum ersten Male das von Klaus entdeckte Ruthenium erwähnt.

In der Tabelle I ist Klaus' Analyse unter Nr. X angegeben.

Im Jahre 1859 haben St.-Claire-Deville und Debrey in ihrer umfang-

1) Rose, Ann. Physik 29, 452. 1883.

2) Berzelius, Ann. Physik 32, 232. 1884.

3) R. Hermann, Bul. Soc. nat. Moscou 9, 215. 1886; Ann. Physik 37, 407. 1836; J. pr. Ch. 23, 273. 1844.

4) Ann. Kasaner Univ. 1844, von neuem herausgeg. im Jahre 1927; s. Ber. Inst. Erforsch. Platin Edelmet. H. 5, S. 226—304.

reichen Monographie über die Platinmetalle¹⁾ sowohl das Osmiridium aus verschiedenen Lagerstätten beschrieben, als auch die analytische Methodik und die Ergebnisse der Analysen dargelegt (s. V—VII, XI und XII in der Tabelle I).

Tabelle I²⁾.

Analysen: a) Kolumbien I—II, Deville et Debrey, Ann. Chim. et Physique **56**, 48. 1859; Am. J. Sc. **29**, 373. 1860.

b) Kalifornien III, Deville et Debrey daselbst.

c) Ural IV—VIII « « « «

Jekaterinburg IX, Berzelius, Pogg. Ann. **32**, 236. 1834.

Niedertagil X, K. Klaus, Ann. Kasaner Univ. 1844—1855, 906.

Borneo XI, Deville et Debrey daselbst.

Australien XII « « « «

	<i>Ir</i>	<i>Rh</i>	<i>Pt</i>	<i>Ru</i>	<i>Os</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	Summe	Dichte
I	10.40	12.30	0.10	—	17.20	—	—	100	—
II	57.80	0.63	—	6.37	35.10	0.06	0.10	100.06	—
III	53.50	2.60	—	0.50	48.40	—	—	100	—
IV	77.20	0.50	1.10	0.20	21.00	Spuren	—	100	—
V	70.36	4.72	0.41	—	28.01	0.21	1.29	100	20.5
VI	64.50	7.70	2.80	—	22.90	0.90	1.40	100	18.8
VII	43.94	1.55	0.14	4.68	48.85	0.11	0.63	100	20.4
VIII	43.28	5.73	0.62	8.49	40.11	0.78	0.99	100	18.9
IX	46.77	3.15	—	—	49.34	—	0.74	100	—
X	55.24	1.51	10.08	5.85	25.74	Spuren	Spuren	98.42	—
XI	58.27	2.64	0.15	—	38.94	—	—	100	—
XII	58.13	3.04	—	5.22	33.46	0.15	—	100	—

St.-Claire-Deville und Debrey machten die Beobachtung, daß die Proben II, VII und VIII, welche aus glänzenden, breiten Platten bestehen, einen reichen Gehalt an Ruthenium und Osmium aufweisen; in der Vermutung, daß dieselben isomorph seien, schrieben sie dem Stoffe die Formel: (*Os*, *Ru*) (*Ir Rh*) zu.

Die Zusammensetzung derjenigen Proben des körnigen Osmiridiums, welche kein Ruthenium enthalten, sondern reich an Iridium sind, entspricht nach den Ergebnissen der Analyse (V und VI) annähernd der Formel: *Os*, 3 (*Ir*, *Rh*).

Über die Frage, in welcher Gestalt das Ruthenium sich in dem Osmiridium finde, äußerten sich St.-Claire-Deville und Debrey in dem Sinne, daß das Ruthenium in Form von Laurit erscheine, welches mit dem Osmiridium Einschlüsse und Konkreme bildet. Aus den nächstfolgenden Arbeiten über das Osmiridium ist noch einer Reihe von Untersuchungen zu gedenken, welche sich die Vervollkommnung der Methodik bei Ausführung von Analysen zur Aufgabe machen. Hierher gehören die Arbeiten von Ledié und Quenessen³⁾, sowie die der analytischen Kommission des Platininstituts⁴⁾.

1) Ann. Min. **16**, 1859 u. Ann. Chim. **56**, 1860.

2) Die Tabelle ist dem Handb. f. Mineral. (Hintze) entnommen I, 5, 196. 1904.

3) E. Ledié et L. Quenessen, Bl. Soc. chim. France **29**, 801. 1903.

4) Ber. Inst. Erforsch. Platin Edelmet. H. 4, S. 355. 1926.

Seit St.-Claire-Deville und Debrey sind fast gar keine weiteren chemischen Analysen des Osmiridiums aus verschiedenen Lagerstätten publiziert worden. Es wäre noch die Arbeit von Tschernik¹⁾ zu nennen, der eine Analyse des Osmiridiums von der Insel Borneo gegeben hat. Leider erwähnt Tschernik in seiner Abhandlung nicht, welche Methode er für seine Arbeit benutzt hat. In der Tabelle II sind die Ergebnisse Tscherniks zusammengefaßt.

Tabelle II.
Analyse des Osmiridiums von der Insel Borneo (Tschernik).

	Spez. Gew.	<i>Ir</i>	<i>Os</i>	<i>Pt</i>	<i>Rh</i>	<i>Ru</i>	<i>Au</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>S</i>
1.	19.02	61.5	30.3	3.1	3.3	Spuren	—	0.45	0.51	—
2.	20.22	54.7	37.8	1.9	1.0	0.25	—	0.28	0.08	—
3.	18.96	52.8	34.8	0.1	4.6	6.2	—	0.02	0.03	0.05
4.	20.98	69.95	17.25	0.05	11.25	—	—	Spuren	Spuren	—
5.	21.16	17.0	67.9	0.2	4.5	8.9	—	0.03	0.03	—
6.	—	58.1	38.5	0.3	1.4	0.04	0.01	0.07	0.05	Sp. (Summarische Analyse)

Schließlich wurden in den letzten Jahren nach Entdeckung von Lagerstätten des Platins und der Metalle der Platingruppe in Transvaal einige Analysen des aus den afrikanischen Kolonien gewonnenen Osmiridiums veröffentlicht. Wir führen zwei Analysen aus dem Buch von Percy Wagner an²⁾.

	Kreis Areas	Modderfontein.
<i>Ir</i>	35,78	28,12
<i>Os</i>	39,71	32,72
<i>Pt</i>	6,12	11,44
<i>Ru</i>	9,60	15,12
<i>Rh</i>	0,18	0,46
<i>Fe</i>	0,39	0,27
<i>Cu</i>	—	—

Einen besonderen Platz unter den Arbeiten über das Osmiridium nimmt das Werk von P. Jeremejeff³⁾ ein, der die Kristalle des uralischen Osmiridiums ausführlich beschrieben und Winkelmessungen der Kristallflächen angestellt hat. Im Besitze dieses Forschers befanden sich Kristalle von verschiedenartiger Bildung, sowohl dunkle (Syssertskit), als auch helle (Newjanskite). Nach Jeremejeff gehören sie alle einer und derselben Gattung an. »Empirische Kennzeichen, sowie einfache Versuche mit einem Lötrohr«, behauptet er, »lassen sämtliche Übergänge zwischen dem hellsten Osmiridium (Newjanskite) und dem dunkeln Iridosmium (Syssertskit) vermuten«.

1) Tschernik, Abh. geolog. Museums z. Gedächtnis Peters d. Gr., Akad. d. Wiss. St. Petersburg 6, H. 3, S. 77. 1912.

2) Percy Wagner, The platinum deposits and Mines of South Africa 1929, Kap. II.

3) P. Jeremejeff, Die Kristalle des uralischen Osmiridiums und Iridosmiums. Z. Bergwesen 1, 245. 1868. (Gorny journal.)

Zum Beweis der oben aufgeführten Behauptung weist P. Jeremejeff auf die Gleichartigkeit der kristallinen Formen und sogar der Kantenwinkel hin, sowie auf die allmählichen Übergänge in der Farbe und der allgemeinen äußeren Form der Kristalle. Eine Erwähnung verdient auch die Arbeit des Mineralogen Lisault¹⁾, welcher eine Probe des uralischen Osmiridiums untersucht und beschrieben hat. Dieser Gelehrte fand bei dem Kristall dieselben Flächen, wie auch Jeremejeff (10 $\bar{1}$ 1), (1011), (0001), (10 $\bar{1}$ 0) und (22 $\bar{4}$ 3), und noch neue dazu, der spitzen Pyramide angehörig, welche er aber nicht zu bestimmen vermochte.

Eine Untersuchung des Osmiridiums mit Hilfe der röntgenographischen Methode ist von Aminoff und Phragmén²⁾ angestellt worden. Sie benutzten einen Kristall aus dem niedertagilischen Kreise im Ural, dessen chemischer Bestand unbekannt war. Sie erhielten ein Röntgenogramm nach der Laue-Methode, welches auf ein hexagonales Kristallgitter mit den Parametern führt:

$$\begin{aligned} a &= 2.90 \text{ \AA} \\ c &= 4.60 \text{ \AA} \\ \frac{c}{a} &= 1.59. \end{aligned}$$

Die Lagen der Atome sind folgende:

$$\begin{aligned} \text{Basis: } 1 \text{ Ir } (0 \ 0 \ 0) \\ 1 \text{ Os } (\frac{1}{3} \ \frac{1}{3} \ \frac{1}{2}). \end{aligned}$$

In dem elementaren Parallelepiped ist ein Molekül enthalten.

Aminoff und Phragmén nahmen von vornherein an, daß sie es mit der chemischen Verbindung *OsIr* zu tun hätten, und unterließen, die Richtigkeit dieser Behauptung zu prüfen, weshalb ihre Folgerungen nicht auf andere Arten des Osmiridiums bezogen werden dürfen.

Eine Zusammenfassung der mineralogischen Daten und eine Klassifikation des Osmiridiums gab der Akademiker W. I. Wernadski³⁾.

W. I. Wernadski legt seiner Klassifizierung den chemischen Bestand zugrunde und unterscheidet je nach Überwiegen des einen oder des anderen Hauptbestandteils, des Osmiums oder des Iridiums, zwei Hauptgattungen, »Sysstertskit« und »Newjanskite«. Darauf teilt er jede Gattung auf Grund des Vorherrschens dieses oder jenes der Nebenbestandteile in mehrere Abarten: »Platinnewjanskite«, »Rhodiumnewjanskite« usw. (S. die Tabelle IV).

Somit existiert über die Natur des Osmiridiums in der einschlägigen Literatur nicht ein bestimmtes Urteil. Nach Berzelius, Rose und St.-Claire-Deville sind es chemische Verbindungen von verschiedenem Bestand, deren es drei oder vier gibt.

Eine entgegengesetzte Ansicht vertrat P. Jeremejeff, der ungeachtet der Verschiedenheit des chemischen Bestandes behauptete, daß man es mit einem Individuum mit beständig wechselnden Eigenschaften zu tun habe.

Beide Ansichten gehören einer Zeit an, wo die Lehre von den Legierungen sich noch im Anfangsstadium befand, und der Begriff der »festen Lösung« in der Wissenschaft noch nicht eingeführt war.

1) A. von Lisault, Z. Krist. 8, 303. 1884.

2) G. Aminoff und G. Phragmén, Z. Krist. 56, 510. 1921.

3) W. I. Wernadski, Versuch einer beschreibenden Mineralogie, H. 2.

Die vorliegende Untersuchung habe ich mit der Absicht unternommen, die Frage über die Natur der natürlichen Legierungen des Osmiridiums zu lösen, ob sie als chemische Verbindungen des Osmiums mit Iridium anzusehen sind, oder ob sie Stoffe von wechselndem Bestande, »feste Lösungen«, mit beständig sich verändernden Eigenschaften darstellen.

II.

Die von mir angewandte analytische Methodik hatte die Methode von Ledié und Quenessen zur Grundlage¹⁾.

Ein Gewichtsteil von ungefähr 2 g Osmiridium wurde mit 15–20 g reinem Zink unter der Schlacke²⁾ in einem offenen Tiegel im elektrischen Tiegelofen oder auf einer schwachen Gasflamme geschmolzen. Der Schmelzprozeß dauerte 2–3 Stunden. Nach Abkühlung wurde der Tiegel mit der Schmelze in verdünnte Salzsäure eingetaucht, um den Überschuß an Zink aufzulösen, und die ungelöst gebliebene Schmelze wurde abfiltriert. In dem Filtrat wurde nach Eisen gesucht. Nach Trocknen bei einer Temperatur unter 60° wurde die Legierung in einem Silber- oder Nickeltiegel mit einer doppelten Menge von Natriumperoxyd gemischt und im Laufe einer halben Stunde auf einer mäßigen Gasflamme bis zur Temperatur des kirschroten Glühens erhitzt. Die darin befindliche dicke sirupartige Masse wurde 2–3mal mit einem Nickelspatel umgerührt. Nach Abkühlung wurde die Masse aus dem Tiegel mit Wasser ausgelaugt und in den Destillierapparat von Ledebur-Karpoff³⁾ gebracht. Dahinein wurde auch eine konzentrierte Lauge gegossen. In den Apparat wurde ein Chlorstrom geleitet, bis die alkalische Flüssigkeit gesättigt war, und hierauf wurde die Temperatur des Kolbens langsam auf 85–90° gesteigert, ohne den Chlorstrom zu unterbrechen. Zugleich mit dem Chlor destillierte eine bedeutende Quantität Ruthenium; die verdünnte Salzsäure im Kühlgefäß nahm eine rotbraune Färbung an. Wenn die Färbung im Kühlgefäß verschwand, wurde die Temperatur bis zum Sieden gesteigert. Da das Osmium sich leicht verflüchtigte, destillierte es in das Kühlgefäß. Sowie die Destillation beendet ist, verflüchtigt sich das Osmium nicht mehr (eine Kontrollprobe: einige Tropfen werden aus dem Kühler in ein Rohr mit Thioharnstoff aufgenommen). In den Destillierkolben fügt man in kleinen Portionen Salzsäure hinzu, ohne die Chlorzuleitung dabei zu unterbrechen und indem man eine Temperatur von ungefähr 100° beibehält. Sowie die schwarze Farbe

1) Bl. Soc. chim. France 29, 801. 1903.

2) 1 Teil $LiCl$ + 2 Teile $NaCl$.

3) Ber. Inst. Erforsch. Platin Edelmet. H. 4, S. 357. 1926. In dem von mir benutzten Apparat wurde die Drechselflasche durch die Tischtschenkosflasche ersetzt.

des Destillierkolbens ins Rotbraune überzugehen beginnt (infolge der Auflösung des Niederschlags), wird der Chlorstrom unterbrochen, und die Abdestillierung des Osmiums und Rutheniums ist beendet. Die Flüssigkeit im Kühlgefäß enthält Osmium und Ruthenium, während in dem Destillierkolben alle übrigen Bestandteile des Osmiridiums zurückgeblieben sind. Die zweite Lösung wurde bis zur Dicke eines Sirups eingedampft. Darauf wurde Wasser in die Schale gegossen, und der unlösliche Niederschlag abfiltriert. Er bestand aus Kieselsäure und ungelöstem Osmiridium, wurde in einem Platintiegel erhitzt, wobei die Kieselerde durch Flußsäure entfernt wurde; darauf wurde der ungelöst gebliebene Rest des Osmiridiums gewogen, der gewöhnlich nicht 5% des Gewichtsteils überstieg, und sein Gewicht von dem Gewichtsteil abgezogen. Die Lösung, welche Iridium, Platin, Rhodium, Gold u. a. enthält, wurde erhitzt und dazu Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzugefügt. Nach jeder einzelnen Zutat von Nitrit wurde ein wenig Soda zugegeben, um die sich bildende Säure zu neutralisieren (aber nicht bis zu einer alkalischen Reaktion). Sowie die Lösung strohgelb wird, versetzt man sie mit einem Überschuß von Soda; alle nicht edlen Metalle fallen in Form von Hydroxyden aus, Gold als Metall, die Platinmetalle aber bleiben in der Lösung. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und mittels der üblichen Methode auf Eisen, Chrom, Gold usw. analysiert.

Die Lösung wird mit Salzsäure versetzt, aber derart, daß die Reaktion eine schwachsaure bleibt, und eine Lösung von Natriumsulfid zugegossen: augenblicklich erscheint die schwarze Fällung aller Metalle außer Iridium. Nun wird die Lösung mit dem Niederschlag gekocht und der letztere abfiltriert. Die Lösung wird 2 Stunden mit Salzsäure gekocht, eingedampft; die Salze lösen sich im Wasser auf, und das Iridium wird mittels Ammoniumchlorid als Ammoniumchloroiridat gefällt. Das un-gefällt gebliebene wurde weiter mittels Zink und Magnesium gefällt. Die Sulfide werden im Wasserstoffstrom erhitzt, mit Silber (in zehnfacher Menge) unter Borax geschmolzen und die Legierung wird in Salpetersäure gelöst. Silber und Platin (auch Palladium) gehen dabei in Lösung. Das Silber wird mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag von Silberchlorid wird abfiltriert, und aus dem Filtrate wird nach Eindampfen Platin mittels Ammoniumchlorid gefällt.

Iridium und Rhodium wurden nach Karpoffs Verfahren¹⁾ durch Schmelzen mit Wismut oder nach Gilchrist²⁾ durch Schmelzen mit Blei geschieden.

1) Ber. Inst. Erforsch. Platin Edelmet. H. 6, S. 98. 1928.

2) R. Gilchrist, J. Am. chem. Soc. 45, 2320. 1923.

In einigen Fällen wurde die Analyse der Sulfide auf andere Weise ausgeführt: der Niederschlag der Sulfide wurde in Königswasser gelöst, hernach die Salpetersäure durch Eindampfen und die bei der Auflösung sich bildende Schwefelsäure durch Bariumchlorid entfernt. Aus der Lösung wurden (nach vorhergehender Oxydation durch Chlor) Platin und Iridium mittels Ammoniumchlorid, Rhodium mittels Zink gefällt. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß mit dem Bariumsulfat eine Verbindung des Bariums mit Iridium und Schwefelsäure ausfällt, welche sich nicht in Säuren, Wasser und Königswasser auflösen läßt. Um das Iridium auszuschcheiden, muß man den Niederschlag mit Soda schmelzen.

Die Lösung, die Osmium und Ruthenium enthält, wurde von neuem in den Destillierkolben gegossen; in das Kühlgefäß wird eine Alkalilösung hineingegossen. Die Destillation des Osmiums wird ohne Chlor durch einfaches Sieden so lange ausgeführt, bis im Kolben eine ganz geringe Flüssigkeit zurückbleibt. Das Osmium aus der Alkalilösung wird durch Natriumsulfid gefällt¹⁾.

Die im Kolben zurückbleibende Lösung des Rutheniumchlorids wird in einen abgewogenen Porzellantiegel übertragen, getrocknet und im Wasserstoffstrom erhitzt. Das metallische Ruthenium wird abgewogen.

In den Fällen, wo Schwefel festgestellt wurde, wurde er vor Zugabe des Nitrits als Bariumsulfat aus der Lösung gefällt.

Das Ausscheiden des Rutheniums aus der Lösung wurde mitunter mit Zink oder durch Sieden mit Quecksilberoxyd bewerkstelligt (nach B. G. Karpoff).

Das letztere Verfahren ist zufriedenstellend und erzielt dieselben Resultate wie eine direkte Reduktion. Das Reduzieren mit Zink ist nicht zu empfehlen, da das gefällte Ruthenium immer durch Zink verunreinigt ist, welches schwer zu entfernen ist.

III.

Meine Untersuchung hat sich die Aufgabe gestellt, möglichst erschöpfend die Frage über die Natur des Osmiridiums vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus zu lösen.

1. Das Osmiridium aus dem Newjansker (Ajatsko-Schaidurichiner) Kreise wurde vom uralischen Laboratorium für Goldschmelze geliefert und stellt Proben vom Betrieb dieses Kreises für den Zeitraum von einigen Wochen des Jahres 1928 dar. Die Lagerstätten des Minerals in

1) E. C. Fritzmann, Ber. Inst. Erforsch. Platin Edelmet. H. 6, S. 116. 1928.

diesem Kreise liegen hauptsächlich am Neiwefluß nebst seinen rechten Nebenflüssen und am oberen Lauf des Irbtflusses.

Die Proben vom Gewicht von 40 g bestanden aus Platten von einer Größe bis 5 mm, mit glänzenden silberartigen Oberflächen; diese Platten erwiesen sich als blätterig gespaltene Kristallsplitter. Geringer an Zahl waren hellstahlfarbene Körner unregelmäßiger Form und noch seltener dunkelgraue, fast schwarze Körner. Gut ausgebildete Kristalle fanden sich sehr selten vor. Es waren sechseckige Täfelchen, gewöhnlich von sehr geringer Dimension, 0,1—0,5 mm; einige Kristalle besaßen eine große Anzahl Facetten. Eine allgemeine Analyse dieser Arten von Osmiridium ist in der Tabelle III unter 1, 2, 3, 4, 5 gegeben.

In einer der Proben suchte ich mit Hilfe einer Lupe und einer Pinzette aus der Masse der verschiedenartigen Körner die scharf ausgeprägten typischen heraus, und zwar:

1 a — glänzende Schuppen von silberweißer Farbe,

1 b — helle abgerundete Körner,

1 c — dunkle abgerundete Körner.

Jede Gruppe wurde einzeln geprüft, und die Ergebnisse der Prüfungen sind ebenfalls in der Tab. III angeführt.

Außer der Analyse wurde auch das spezifische Gewicht bestimmt (siehe Tabelle III).

2. Das Osmiridium des Syssertscher Kreises. In diesem Kreise wird das Osmiridium am oberen Lauf des Tschussowaja-Flusses und am Krasnogorska-Flusse zusammen mit Platin gewonnen. Ich habe eine beträchtliche Menge dieses Minerals untersucht, welches aus dem genannten Kreise nach Swerdlowsk an die staatliche Affinerie geliefert worden war, wo eine geringe Quantität zum Zweck der Untersuchung ausgewählt wurde. Ähnliche Exemplare des Osmiridiums habe ich auch unmittelbar in dem Syssertscher Kreise beobachtet. Der äußeren Form nach unterscheidet sich das Syssertscher Osmiridium nicht von dem Newjansker: dieselben schuppenartigen Kristallsplitter mit einer geringen Beimengung von dunklen Körnern.

Die Analyse einer in der staatlichen Affinerie genommenen Probe ist in der Tab. III unter Nr. 6 verzeichnet.

3. Das Osmiridium des Miasser Kreises. Ich besaß eine von der staatlichen Affinerie erhaltene Probe von 50 g aus der monatlichen Produktion des Kreises, außerdem eine kleine Anzahl von Kristallen, welche aus einer Sendung aus den am großen Irmelfluß gelegenen Goldgruben in dem besagten Kreise ausgewählt worden waren. In diesen Goldgruben wird das Osmiridium zusammen mit dem Golde in Form einer

geringen Beimengung gewonnen. Dem äußeren Ansehen nach unterscheidet sich das Miasser Osmiridium von dem Newjansker folgendermaßen: die Körner sind kleiner, und die dunklen Körner sind weit zahlreicher, obwohl die schuppenartigen Kristallsplitter dennoch vorherrschen.

Unter den Osmiridiumkörnern finden sich viel Chromitkörnchen und mitunter Stückchen von Schlangenstein, aus welchem die gebirgigen Ufer zu beiden Seiten des großen Irmelflusses bestehen.

Unter diesen Körnern kommen oft gut erhaltene Kristalle mit einer großen Anzahl von Facetten vor. Im allgemeinen wiederholen sie alle die von P. Jeremejeff beschriebenen Formen¹⁾. Dieselben sechseckigen Grundflächen, durch die Seiten des Prismas begrenzt, und dieselben Pyramidenflächen, welche die Ecken zwischen der Grundfläche und dem Prisma schneiden. Fast immer wurden Kantenbildungen an den Grundflächen beobachtet, ähnlich den von P. Jeremejeff beschriebenen.

Bei Versuchen, die Winkel auf dem Goniometer zu messen, machte sich eine sehr interessante Erscheinung bemerkbar. Es zeigte sich, daß bei vielen Kristallen die Fazetten nicht flach, sondern konkav sind. Der Kristall machte den Eindruck, als ob sein Umfang sich gleichsam ver-

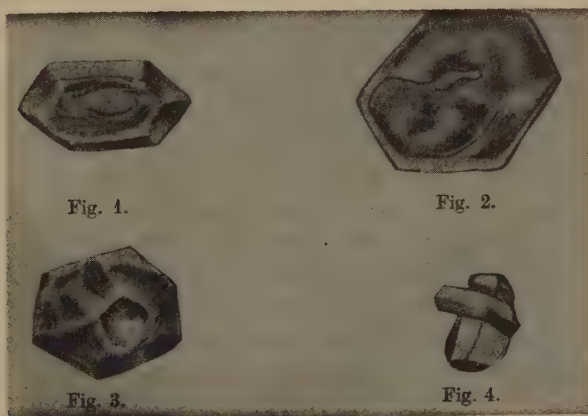


Fig. 1—4. Osmiridium aus dem Miasserkreis. 35fach vergrößert.

ringert hätte und die Facetten eingesunken wären, ähnlich wie bei einem aus weicher Brotmasse geformten Würfel sich die Facetten nach dem Austrocknen nach innen vertiefen. Ein solcher Kristall ist von mir mit Hilfe eines Zeichenapparates für Mikroskope nachgezeichnet worden (s. Fig. 1). Auf der oberen, der Grundfläche entsprechenden Deckfläche ist deutlich

1) l. c.

die Vertiefung, sowie die Kante am Rande zu sehen; alle übrigen Flächen sind leicht eingesenkt. Eine Winkelmessung konnte deswegen nicht vorgenommen werden.

Ein ähnliches Bild stellt der flache Kristall dar, der in der Fig. 2 dargestellt ist. Hier ist die Kante an den Rändern und die unebene eingesenkte Grundfläche deutlich zu sehen. In Fig. 3 ist ein der äußeren Gestalt nach höchst interessanter Kristallsplitter abgebildet: seine pyramidalen Facetten und seine Grundfläche sind stark eingesenkt.

An einem der Kristalle, den ich in einer vom großen Irmelfluß im Jahr 1928 mir zugestellten Sendung von Osmiridium vorfand, war eine sehr große Einsenkung in der Grundfläche zu bemerken, indem der Kristall gleichsam hohl war.

Bisweilen kommen Konkreme und Zwillingsbildungen vor. Fig. 4 zeigt einen dieser Zwillinge.

Die Analyse des Miasser Osmiridiums ist in der Tabelle III unter Nr. 7 angegeben.

4. Das Osmiridium aus Transbaikalien. Eine Probe dieses Osmiridiums wurde dem Platininstitut von der Verwaltung des »Sojussoloto« zugestellt. Sie stammte aus den Goldgruben am Magin-Schanofluß, einem Nebenfluß des Dschidda, wo das Osmiridium im Goldsand als geringe Beimischung gefunden wird.

Es sind glänzende, flache Kristallsplitter mit silberartigem Glanz. Beim Erhitzen und Sieden mit Säuren und Königswasser verändern sie sich nicht. Die Analyse ist in der Tab. III als Nr. 8 angeführt.

Tabelle III.
Chemische Zusammensetzung des Osmiridiums.

		<i>Ir</i>	<i>Os</i>	<i>Pt</i>	<i>Rh</i>	<i>Ru</i>	<i>Au</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>S</i>	Spez. Gew.
Nr. 1	Newjansker Kreis	43.5	37.0	7.2	0.2	7.3	1.5	3.5	(SiO ₂ -0.46)	—	—
Nr. 2	»	40.0	35.3	7.4	2.3	5.7	Sp.	3.1	—	0.2	—
Nr. 3	»	42.2	36.1	5.6	0.2	12.28	0.8	—	—	—	—
Nr. 4	»	34.8	41.9	8.1	0.1	11.8	Sp.	2.3	—	—	—
Nr. 5	»	42.5	30.6	5.5	0.2	3.0	0.4	?	—	—	—
Nr. 1a	»	44.7	35.6	1.8	1.8	14.1	nicht	1.6	—	—	17.6
Nr. 1b	»	34.7	41.8	13.6	1.0	6.2	„	—	—	—	17.8
Nr. 1c	»	38.0	37.0	13.0	0.1	10.0	Sp.	2.2	—	0.3	17.0
Nr. 6	Syssertsk	42.2	24.8	8.3	—	19.1	—	—	—	—	—
Nr. 7	Miass	44.8	35.5	6.6	0.2	13.4	—	—	—	—	—
Nr. 8	Transbaikalien	24.5	46.0	7.4	nicht	18.3	Sp.	2.6	Sp.	—	18.36

Aus der Betrachtung der Ergebnisse dieser, sowie der vorher erwähnten Analysen ist zu ersehen, daß zwischen den Quantitäten des Iridiums und Osmiums keine bestimmten Wechselbeziehungen bestehen: ihr Gehalt schwankt innerhalb ziemlich weiter Grenzen von 70—24% für Iridium und von 17—68% für Osmium. Auch besteht keine Regelmäßigkeit der Wechselbeziehungen des Gehaltes von $Ir + Rh + Pt$ und $Os + Ru$ oder $Os + 2 Ru^1$).

Die Analyse, welche Schwefel feststellte, zeigt, daß die Mengen dieses Elements im Osmiridium höchst gering sind und bei weitem nicht genügen, um das gesamte Ruthenium abzusättigen. Es ist deshalb anzunehmen, daß Ruthenium im Osmiridium nicht in Gestalt von Lauriteinschlüssen enthalten ist, wie St. Claire-Deville und Debrey glaubten, sondern in Gestalt einer metallischen Legierung, wie auch alle übrigen Metalle. Schwefel gehört aller Wahrscheinlichkeit nach nicht zum Osmiridium, sondern zu der geringen mechanischen Beimischung von Kiesteilchen.

Bei Berücksichtigung des Gehaltes der einzelnen Elemente der Platingruppe ist darauf hinzuweisen, daß die Mehrzahl der Proben des von mir analysierten Osmiridiums beträchtliche, bisweilen sogar bedeutende (18%) Platinmengen enthält und somit nach Wernadskis Klassifikation dem »Platinnewjanskite« zuzuzählen ist.

Das transbaikalische Osmiridium bietet in bezug auf seinen Gehalt wichtige Besonderheiten dar: in ihm ist mehr als 18% Ruthenium und sehr wenig (24%) Iridium enthalten. Ein derart großer Gehalt von Ruthenium ist ganz ungewöhnlich und bis jetzt noch nicht beobachtet worden.

In Wernadskis Tabelle fehlt diese Art Osmiridium und deshalb erlaube ich mir, die Tabelle durch diese neue Abart zu vervollständigen, welche analog den früheren Bezeichnungen »Rutheniumsyssertskite« genannt werden darf. Anschließend folgt die so ergänzte Tabelle (die neue Zeile ist fett gedruckt).

Der Rutheniumgehalt im Osmiridium ist nach meinen Analysen oft bedeutend: 12,28%, Probe Nr. 3; 11,8% Probe Nr. 4; 14,1% Probe Nr. 1a; 13,4% Probe Nr. 7, während in den früher untersuchten Proben der Gehalt dieses Elements nicht 8,5% überstieg. Dies dürfte sich wohl daraus erklären, daß in den früher analysierten Proben das Ruthenium nicht genau genug bestimmt worden war.

1) Es ist zu bedenken, daß das Atomgewicht des Rutheniums fast um das Doppelte kleiner ist als das des Osmium.

Tabelle IV.
Von W. I. Wernadski (vervollständigt).

	<i>Ir</i>	<i>Rh</i>	<i>Pt</i>	<i>Ru</i>	<i>Os</i>	<i>Pd</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	Anzahl d. Analysen
1. Newjanskit	46.8—77.2	0.5—7.7	0.1—5.5 ¹⁾	0—0.5	21.0—49.3	—	0—0.9	0—1.4	7
2. Ruthenium- newjanskit	43.3—57.8	0.6—5.7	0—0.6	4.7—13.4 ¹⁾	33.5—48.9	—	0.1—0.3	0.1—1.0	5
3. Rhodium- newjanskit	70.4	11.25—12.3	0.1	—	17.2	—	—	—	2
4. Platin- newjanskit	34.7—55.2 ¹⁾	1—1.5	10.1—13.6	5.1—10.0	27.3—37.0	Sp.	Sp.	Sp.	4
5. Sysseritskit	17.0	4.5	0.2	3.9	67.9	—	0.03	0.03	1
6. Ruthenium- sysseritskit	24.5	—	7.4	18.3	46.0	—	Sp.	2.6	1
7. Osmit wurde nicht analysiert.								

Eine Rhodiumabart habe ich nicht antreffen können. Auch kam nie eine Probe vor, die Palladium enthielt.

IV.

Um zu ermitteln, in welchem Grade die natürliche Legierung des Osmiridiums gleichartig erscheint, und ob sich nicht darin Einschlüsse vorfinden, wählte ich Stücke größeren Umfanges und unterwarf die an ihnen gefertigten Schliffe einer metallographischen Untersuchung.

Die Osmiridiumstücke wurden in Karbolit eingeschmolzen und dann auf einer Carborundscheibe abgeschliffen. Die Schliffe wurden unter dem Mikroskop untersucht. Einige abgeschliffene Exemplare wurden der Ätzung unterworfen, zu welchem Zwecke ich dieselben aus dem Karbolit heraushämmerte und auf kurze Zeit in geschmolzenes Zink versenkte.

Der nicht geätzte Schliff des Osmiridiums stellt eine völlig gleichartige glänzende Oberfläche dar, auf welcher nur kleine Gaseinschlüsse als Bläschen in geringer Zahl zu sehen sind. Doch ist nicht die ganze Dicke der Legierung gleichartig: in den den Schliffändern naheliegenden Zonen, d. h. in den äußeren Teilen des Kernes sind bedeutend mehr Gasbläschen zu sehen, und in der äußersten Rinde ist die Gesamtmasse des Osmiridiums mit kleinen Bläschen besät. In der Fig. 5 ist ein Bereich aus einem Osmiridiumschliff abgebildet, der an dem äußersten Teile der Probe photographiert wurde. Die großen und kleinen Kavernen der

1) Infolge neuer Analysen verbessert.

Gasbläschen sind deutlich zu sehen, welche allmählich an Zahl und Größe in der Richtung nach dem Innern des Kornes abnehmen.



Fig. 5. Schliff durch Osmiridium (800fach vergrößert).

Durch das Vorhandensein der Gasbläschen erklärt sich das niedrige spezifische Gewicht des Kornes, 17—18. Die Dichte des eigentlichen Osmiridiums ist bedeutend größer.

Die mit geschmolzenem Zink geätzten Schliffe wiesen ebenfalls nicht die geringste Ungleichartigkeit in der festen Masse des Osmiridiums auf. Beim Ätzen bedeckte sich die glänzende Oberfläche mit einem matten Anflug von völlig gleichartiger Dicke. Bei einer Vergrößerung um 800 stellt die stark durchätzte matte Oberfläche eine vollständig gleichmäßig



Fig. 6. Geätzter Schliff durch Osmiridium (800fach vergrößert).

durchfressene Fläche dar, wobei diese beschädigten Stellen der Oberfläche von gleicher Größe und gleichsam in einer gewissen Ordnung verteilt sind und eine ovale Form besitzen (Fig. 6).

Somit bestätigt auch die metallographische Untersuchung des Osmiridiums meine Schlußfolgerung, daß das in demselben enthaltene Ruthenium sich in gelöstem Zustande befindet, aber nicht in Gestalt von Lauriteinschlüssen, wie St. Claire-Deville glaubte.

Zusammenfassung.

1. Die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Osmiridiumproben variiert innerhalb weiter Grenzen, indem sie beständig wechselt von der osmiumarmen Legierung bis zu derjenigen, wo das Osmium vorherrscht; dies entspricht der Behauptung Jeremejeffs, daß ein kontinuierlicher Übergang vom Newjanskit zum Syssertskit vorliege.

Das Bestehen von chemischen Verbindungen des Osmiums und Iridiums wird durch keine Erscheinung bestätigt.

2. Das Ruthenium befindet sich in der Legierung mit anderen Metallen, aber nicht in Gestalt von Laurit, wie St. Claire-Deville und Debrey vermuteten. Das wird durch die metallographische Untersuchung und die Feststellung der Anwesenheit von Schwefel bestätigt. Vom letzteren ist im Osmiridium viel weniger vorhanden als zur Bildung von Laurit erforderlich wäre.

3. Die äußere Gestalt der gut ausgebildeten Osmiridiumkristalle besitzt eine Reihe eigenartiger Besonderheiten.

4. Das spezifische Gewicht der Körner entspricht nicht dem wahren spezifischen Gewicht des Osmiridiums, da im Innern der Körner sich Gaseinschlüsse befinden.

5. Es sind Osmiridiumproben mit einem Rutheniumgehalt von 14,4 bis 13,4 und 18,3 und sogar 19,1% gefunden worden, während die früheren Proben einen Prozentsatz von höchstens 12% besaßen.

6. Das transbaikalische Osmiridium mit einem Gehalt von 46,0% Osmium, 24,5% Iridium und 18,3% Ruthenium ist als eine besondere neue Abart des Osmiridiums, — »den Rutheniumsyssertskit« anzusehen.

Ich fühle mich verpflichtet meinen tiefsten Dank dem Direktor des Platininstituts, Herrn Akademiker N. S. Kurnakoff, für seine werten Hinweise und das von ihm gezeigte Interesse an der gegebenen Arbeit hiermit auszudrücken.

Platininstitut der Akademie der Wissenschaften USSR.

Eingegangen den 17. Mai 1932.

Über das Osmiridium.

Abhandlung II: Röntgenographische Untersuchung.

Von

O. E. Swjaginzeff und B. K. Brunowski in Leningrad.

(Mit 1 Textfigur.)

Als Ergänzung zu der von einem von uns beiden angefangenen Untersuchung des Osmiridiums haben wir die vorhandenen Proben desselben noch einer röntgenographischen Analyse unterworfen.

Nach Aminoff und Phragmén¹⁾ besitzt das von ihnen untersuchte Osmiridium ein hexagonales Kristallgitter von dichtester Kugelpackung mit den Parametern $a = 2,90 \text{ \AA}$, $c = 4,60 \text{ \AA}$ und $c/a = 1,59$. Es war für uns von Interesse an einigen Proben des Minerals zu bestimmen, ob die erwähnten Parameter ihre Größe behalten würden, und wenn nicht, in welchem Grade ihre Änderung von den Variationen in der chemischen Zusammensetzung abhängt.

Wir haben Proben aus Lagerstätten untersucht, die sich in verschiedenen Teilen des Urals befinden: im Newjansker, Syssertsker (Polewer) und Miasser Kreise und eine Probe aus Transbaikalien. Die Ergebnisse der chemischen Analyse dieser Proben sind in der vorhergehenden Abhandlung in Tabelle III unter Nr. 1a, 6, 7 und 8 angeführt.

Alle Proben bestanden in ihrer Hauptmasse aus gleichartigen glänzenden Plättchen und enthielten eine Beimengung von anderer Art Körner nur in sehr geringem Maße. Deswegen nahmen wir an, daß der Bestand jeder der Proben gleichartig sei und bei der Untersuchung nach der Methode von Debye-Scherrer scharfumrissene Linien aufweisen würde. Unsere Vermutung bestätigte sich bei der ersten Aufnahme und deshalb führten wir die ganze Untersuchung nach der Debye-Scherrer-Methode durch.

Das möglichst feingestoßene Osmiridium wurde in ein dünnes Celluloidröhrchen eingeschüttet und dieses in die Debye-Kammer zentrisch eingesetzt.

Die erhaltenen Röntgenogramme sowie die geschätzten Linienintensitäten und die berechneten Parametergrößen sind in den Tabellen

1) G. Aminoff und G. Phragmén, Z. Krist. **56**, 510—519. 1921.

I, II, III und IV angeführt. Die Größen $2r$ (die Abstände zwischen den gleichwertigen Linien des Röntgenogramms) wurden mit Rücksicht auf die Breite des Stäbchens (2ρ) nach der Formel $2r_0 = 2r - \rho (1 \pm \cos 2\theta)$ berichtet. Alle Proben hatten ein und dasselbe hexagonale Kristallgitter mit dichtester Packung.

Tabelle I.
Osmiridium des Newjansker Kreises.

Nr. d. Linien	Intens.	$2r$ ausgemess.	$2r_0$ berichtigt	θ	Indizes	$\sin^2 \theta$ beobacht.	$\sin^2 \theta$ berechnet
1	10	4,375	4,31	21,58°	(002)	0,135	0,132
2	4	4,575	4,51	22,58°	(101)	0,147	0,148
3	3	6,005	5,945	29,76°	(102)	0,247	0,247
4	3	7,13	7,08	35,44°	(110)	0,338	0,345
5	8	8,00	7,95	39,80°	(103)	0,410	0,412
6	3	8,67	8,63	43,2°	(200)	0,468	0,460
7	5	9,34	9,30	46,55°	(004)	0,527	0,528
8	4	10,59	10,56	52,85°	(104)	0,635	0,642
9	1	11,35	11,33	56,7°	(113)	—	—
					β (121)		
10	6	11,78	11,77	58,9°	(203)	0,733	0,757
11	3	12,65	12,63	63,2°	(120)	0,797	0,805
12	8	13,35	13,34	66,8°	(121)	0,845	0,838

$$\sin^2 \theta = 0,115 (h^2 + kh + k^2) + 0,033 l^2; a = 2,620 \text{ \AA}; c = 4,235 \text{ \AA}; c/a = 1,617$$

Tabelle II.
Osmiridium des Syssertscher Kreises.

Nr. d. Linien	Intens.	$2r$ ausgemess.	$2r_0$ berichtigt	θ	Indizes	$\sin^2 \theta$ beobacht.	$\sin^2 \theta$ berechnet
1	6	4,28	4,22	21,03°	(002)	0,129	0,129
2	5	4,47	4,41	22,08°	(101)	0,141	0,140
3	2	5,88	5,82	29,15°	(102)	0,237	0,237
4	3	6,99	6,94	34,74°	(110)	0,325	0,323
5	7	7,86	7,81	39,1°	(103)	0,398	0,397
6	Doppelt, sehr diffus.						
7	4	9,20	9,16	45,85°	(004)	0,515	0,515
8	4	10,42	10,39	52,0°	(104)	0,621	0,622
9	1	10,63	10,60	53,05°	β (121)	—	—
10	1	11,15	11,13	55,7°	β (114)	—	—
11	4	11,62	11,60	58,07°	(203)	0,720	0,720
12	6	11,44	12,42	62,15°	(121)	0,782	0,785
13	7	13,12	13,11	65,6°	(114)	0,829	0,837

$$\sin^2 \theta = 0,1075 (h^2 + hk + k^2) + 0,032 l^2; a = 2,740 \text{ \AA}; c = 4,287 \text{ \AA}; c/a = 1,582$$

Tabelle III. Osmiridium des Miasser Kreises.

Nr. d. Linien	Intens.	2 r ausgemess.	2 r ₀ be-richtigt	ϑ	Indizes	sin ² ϑ beobacht.	sin ² ϑ berechnet
1	4	4,26	4,20	21,03°	(002)	0,129	0,129
2	4	4,47	4,41	22,08°	(101)	0,141	0,141
3	4	7,10	7,05	35,28°	(110)	0,334	0,326
4	2	7,90	7,85	39,29°	(103)	0,401	0,399
5	4	8,505	8,47	42,39°	(112)	0,455	0,455
6	2	8,69	8,65	43,3°	(201)	0,470	0,466
7	0	8,95	8,91	44,6°	—	0,497	—
8	0	9,23	9,19	46,0°	(004)	0,517	0,517
9	0	9,71	9,68	48,45°	(202)	0,560	0,563
10	0	10,50	10,47	52,4°	(104)	0,628	0,625
11	0	10,76	10,73	53,7°	β (121)	—	—
12	0	11,23	11,21	56,1°	β (114)	—	—
13	3	11,675	11,64	58,25°	(203)	0,723	0,725
14	5	12,54	12,52	62,65°	(121)	0,789	0,792

$$\sin^2 \vartheta = 0,1085 (h^2 + hk + k^2) + 0,0323 l^2; a = 2,697 \text{ \AA}; c = 4,282 \text{ \AA}; c/a = 1,588$$

Tabelle IV. Osmiridium aus Transbaikalien.

Nr. d. Linien	Intens.	2 r ausgemess.	2 r ₀ be-richtigt	ϑ	Indizes	sin ² ϑ beobacht.	sin ² ϑ berechnet.
1	3	3,89	3,82	18,9°	β (002)	—	—
2	1	4,10	4,035	20,0°	β (101)	—	—
3	8	4,31	4,245	21,25°	(002)	0,131	0,129
4	4	4,50	4,435	12,21°	(101)	0,143	0,140
5	4	5,90	5,84	29,24°	(102)	0,238	0,237
6	5	7,02	6,97	34,88°	(110)	0,327	0,323
7	8	7,89	7,84	39,24°	(103)	0,400	0,398
8	3	8,51	8,475	42,42°	(112)	0,454	0,452
9	1	8,65	8,61	43,10°	(201)	0,467	0,463
10	6	9,22	9,18	45,95°	(004)	0,516	0,517
11	5	10,45	10,42	52,15°	(104)	0,624	0,624
12	6	11,62	11,60	58,1°	(203)	0,720	0,721
13	6	12,49	12,47	62,4°	(121)	0,785	0,785
14	8	13,16	13,15	65,80	(114)	0,832	0,840

$$\sin^2 \vartheta = 0,1075 (h^2 + hk + k^2) + 0,0325 l^2; a = 2,710 \text{ \AA}; c = 4,282 \text{ \AA}; c/a = 1,581.$$

Um unsere Ergebnisse für Osmiridium mit denen für reines Osmium zu vergleichen, nahmen wir ein Röntgenogramm von reinem Osmium auf, welches durch Erhitzen des Osmiumtetrammins im Wasserstoffstrom erhalten war. In der Tab. V sind die Zahlenangaben für das Röntgenogramm des Osmiums angeführt.

Tabelle V. Osmium.

Nr. d. Linien	Intens.	2 r ausgemess.	2 r_0 be-richtigt	θ	Indizes	$\sin^2 \theta$ beobacht.	$\sin^2 \theta$ berechnet
1	4	4,29	4,22	21,33°	(002)	0,130	0,129
2	9	4,47	4,40	22,04°	(101)	0,141	0,139
3	3	5,88	5,83	29,19°	(102)	0,238	0,236
4	5	6,97	6,92	34,64°	(110)	0,323	0,321
5	8	7,87	7,82	39,14°	(103)	0,398	0,398
6	7	8,48	8,44	42,25°	(112)	0,452	0,450
7	5	8,615	8,58	42,95°	(201)	0,464	0,460
8	1	9,22	9,18	45,95°	(004)	0,516	0,517
9	1	9,70	9,66	48,35°	(202)	0,558	0,557
10	3	10,45	10,41	52,16°	β (104)	0,622	0,624
11	7	11,59	11,53	57,7°	(203)	0,713	0,719
12	8	12,45	12,39	62,0°	(121)	0,779	0,781
13	10	13,12	13,05	65,3°	(104)	0,825	0,838
14	5	13,79	13,72	68,7°	(122)	0,868	0,878
15	10	14,40	14,33	71,7°	$\left\{ \begin{matrix} (105) \\ (300) \\ (204) \end{matrix} \right\}$	0,902	0,945

$\sin^2 \theta = 0,1070 (h^2 + hk + k^2) + 0,0323 l^2$; $a = 2,761 \text{ \AA}$; $c = 4,331 \text{ \AA}$; $c/a = 1,595$.

Die für die Parameter erhaltenen Zahlen berühren sich sehr nahe mit den von Barth und Lunde¹⁾ angegebenen Werten.

Nach Barth u. Lunde $a = 2,724 \text{ \AA}$; $c = 4,314 \text{ \AA}$; $c/a = 1,584$

Unsere Messungen $a = 2,716 \text{ \AA}$; $c = 4,331 \text{ \AA}$; $c/a = 1,595$.

Stellen wir die erhaltenen Dimensionen der Kristallgitter für die verschiedenen Osmiridiumproben mit dem chemischen Bestand derselben zusammen, so erhalten wir folgendes (Tab. VI).

Tabelle VI. Die Parameter der Kristallgitter des Osmiridiums verschiedenen Bestandes.

Fundstätte	Bestand %		a in \AA	c in \AA	c/a
	$Os + Ru$	$Ir + Pt + Rh$			
Tagiler Kr. ²⁾	Unbekannt	—	2,90	4,60	1,59
Newjansker Kr.	44,3	50,9	2,620	4,235	1,617
Syssertscher Kr.	43,9	50,5	2,710	4,287	1,582
Miasser Kr.	48,9	51,1	2,697	4,282	1,588
Transbaikalien	64,3	31,9	2,710	4,282	1,581
Osmium	100	—	2,716	4,331	1,595

1) Z. physikal. Ch. 121, 78—102. 1926.

2) Nach Angaben von Aminoff und Phragmén. l. c.

Zusammenfassung.

1. Das Osmiridium von verschiedenem Ursprung und von verschiedener chemischer Zusammensetzung hat ein und dasselbe Kristallgitter, und zwar dasselbe wie das reine Osmium.

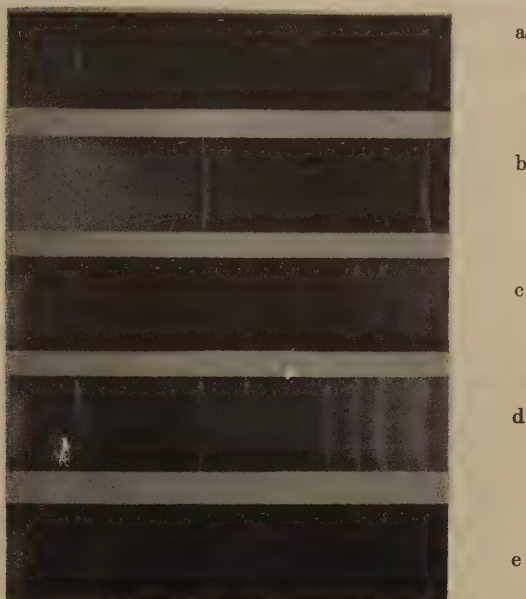


Fig. 1. Röntgenogramme nach Debye-Scherrer des Osmiridiums.

a von Newjansk, b von Sysserts, c von Miass, d von Transbaikalien und e von reinem Osmium.

2. Die Parameter der Kristallgitter des Osmiridiums von verschiedenem chemischen Bestande stehen den Parametern des Osmiums nahe; die Gitterdimensionen der Osmiridiumproben weichen von jenen des reinen Osmiums ab, ohne daß dabei eine bestimmte Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung existiert.

Das Verhältnis c/a bleibt für alle Osmiridiumproben im allgemeinen konstant.

3. In dem Kristallgitter des Osmiums kann ein Teil der Atome durch Iridium- (und Platin-)atome ersetzt werden, wobei der Charakter des Gitters (c/a) unverändert bleibt, sogar bei einem bedeutenden Gehalt

(51%) an Iridium (oder Platin). Es verändert sich nur der absolute Wert der Parameter.

4. Die angegebenen Erscheinungen sind für eine Reihe von festen Lösungen charakteristisch, welche durch eine stetige Veränderung der Parameter des Kristallgitters mit steigendem Gehalt des sich auflösenden Körpers im Lösungsmittel ausgezeichnet sind.

Das Osmiridium haben wir als eine feste Lösung des Iridiums (+ Platins) und Osmiums anzusehen.

Eingegangen den 17. Mai 1932.

Der Einfluß der Divergenz, der Präparatdicke und der Eindringtiefe auf die Präzisionsbestimmung von Gitterdimensionen nach der Methode von Debye und Scherrer.

(Wissenschaftliche Mitteilung aus der Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen in Wien.)

Von

F. Lihl, Wien.

(Mit 15 Textfiguren.)

Es werden exakte Formeln für die Korrektur der Außen- und Innenkanten und der Mitten sowie für die Breite der Debye-Scherrerlinien abgeleitet und der Einfluß der Präparatdicke, der Blenden bzw. Fokusgröße und des Kameraradius diskutiert. Die Formeln werden für Präparate von sehr großem und solche von sehr kleinem Absorptionsvermögen berechnet und es wird eine Methode angegeben, die es ermöglicht, aus experimentellen Daten die „Eindringtiefe“ der primären Röntgenstrahlung in das Präparat zu berechnen. Versuche, die die Richtigkeit der theoretischen Formeln beweisen, werden beschrieben.

Daß die Divergenz der primären Röntgenstrahlung auf die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der Debye-Scherrer-methode einen bedeutenden Einfluß ausübt, zeigte sich schon bei den experimentellen Untersuchungen von F. Regler¹⁾ sowie bei Untersuchungen des Verfassers²⁾. Es lag nun die Frage nahe, ob die von Regler angegebenen Gesetzmäßigkeiten, sowie der weiter unten angegebene Kurvenverlauf zwingend auf den Einfluß der Divergenz zurückzuführen ist, und ob nicht die zeitraubende Aufnahme von Eichkurven durch eine einfache Korrektur, angebracht an den ausgemessenen Distanzen zweier symmetrischer Interferenzlinien oder den daraus errechneten Winkeln, zu ersetzen ist.

Es soll daher im folgenden eine streng mathematische Darstellung des Einflusses der Divergenz auf die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der Debye-Scherrermethode gegeben werden und

1) F. Regler, Physikal. Z. 17, 680—687. 1931.

2) F. Lihl, Z. Krist. 81, 142—147. 1932.

sollen mit Hilfe der hier entwickelten Theorie alle Gesetzmäßigkeiten aufgeklärt werden, die Regler auf experimentellem Wege gefunden hat. Diese Gesetzmäßigkeiten sind kurz folgende:

1. Die nach Anbringen der Haddingkorrektur an den gemessenen Liniendistanzen errechneten Winkel ϑ_1 zeigen von den mittels der be-

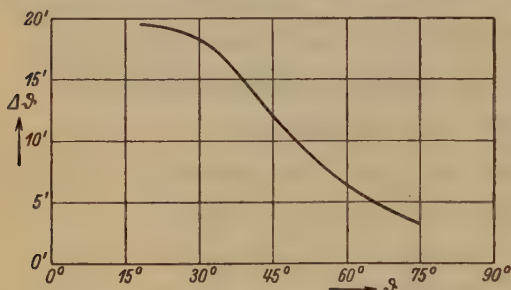


Fig. 1.

kannten Gitterkonstante errechneten Glanzwinkeln ϑ eine Abweichung, die Regler mit $\Delta\vartheta$ bezeichnet. Diese $\Delta\vartheta$, als Funktion der gemessenen Winkel ϑ_1 aufgetragen, ergeben eine Kurve von einer Charakteristik, wie sie in Fig. 1¹⁾ gezeigt wird.

2. Diese Kurven verlaufen um so steiler, je größer der Präparatdurchmesser ist.

Um die Entwicklungen nicht zu undurchsichtig zu gestalten, sollen nur solche Primärstrahlen in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden, die in einer Ebene senkrecht zum Präparat und zum Filmzylinder verlaufen. Diese Verhältnisse können durch eine lange, schmale Spaltblende realisiert werden, die so angeordnet ist, daß die Spalttrichtung auf der Präparatachse senkrecht steht. Es hat in diesem Falle nur die Breite des Brennflecks Interesse. Diese Brennfleckbreite, also die Schnittlinie des Brennflecks mit der Horizontalebene, die durch die Richtung des Spaltes gegeben ist, wollen wir kurz „Brennlinie“ nennen. Wir haben dann zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Der Spalt ist im Verhältnis zur Brennlinie so lang, daß wenigstens ein von jedem Punkt der Brennlinie ausgehender Röntgenstrahl das Präparat trifft.

2. Die Spallänge ist kleiner, so daß diese als Begrenzung des für die Divergenz wirksamen Strahlenbündels auftritt.

Im ersten Fall dient die Blende nur zur Zentrierung des Röntgenstrahlenbündels und braucht für die Rechnung überhaupt nicht berücksichtigt zu werden. Im zweiten Fall tritt in den Rechnungen an Stelle der Fokus-Präparatdistanz die Entfernung Vorderblende-Präparat und

1) Die hier wiedergegebene Kurve ist den Eichkurven Reglers für einen Präparatdurchmesser von 0,1 cm entnommen.

an Stelle der Brennlinie die Spalllänge. Verfasser hält aus später zu besprechenden Gründen den zweiten Fall, also die Verwendung eines großen Brennfleckes, aus dem durch eine Spaltblende ein Teil ausgeblendet wird, für vorteilhafter und sollen sämtliche Rechnungen auch nur für diesen Fall durchgeführt werden. Es ist nur zu beachten, daß der Spalt der rückwärtigen Blende so lang gewählt werden muß, daß er keine Strahlen abschirmt, die zufolge der Vorderblende das Präparat treffen würden.

Bezüglich der Absorption des Präparates sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden, für die die Überlegungen getrennt durchgeführt werden sollen; nämlich:

I. Die Absorption im Präparat ist so groß, daß wir es für Röntgenstrahlen als „vollkommen undurchsichtig“ bezeichnen können.

II. Die Absorption ist so klein, daß wir das Präparat für Röntgenstrahlen als „vollkommen durchsichtig“ bezeichnen können.

Da Debye-Scherreruntersuchungen hauptsächlich mit *Cu*-, *Fe*- oder *Cr*-Strahlung vorgenommen werden, trifft meist der erste Fall zu, der zunächst behandelt werden soll.

I. Berechnungen für ein vollkommen undurchsichtiges Präparat.

Wir bezeichnen mit:

2ϱ den Präparatdurchmesser,

d den senkrechten Abstand der vorderen Spaltblende von der Präparatmitte,

$2f$ die Länge des Spaltes,

R den Radius des Filmzylinders

und betrachten, wie in Fig. 2 schematisch gezeigt ist, einen horizontalen Schnitt durch die Blende senkrecht auf die Präparatachse. Ein Punkt F

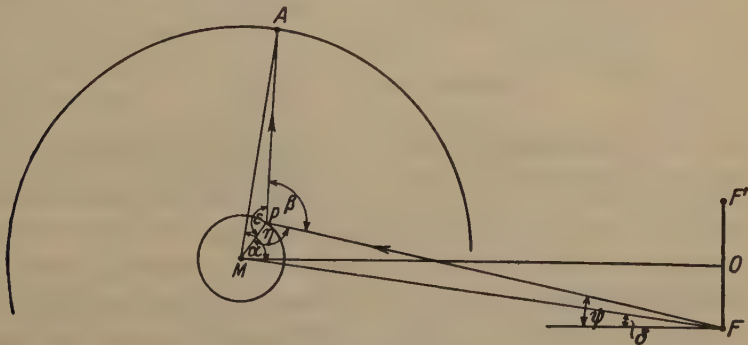


Fig. 2.

des Spaltes, dessen senkrechter Abstand vom Zentralstrahl r ist, werde mit der Präparatmitte M verbunden, welche Entfernung wir a nennen wollen. Es ist dann

$$a = \sqrt{d^2 + r^2}. \quad (1)$$

Der von der Richtung von a und dem Zentralstrahl eingeschlossene Winkel sei δ , der sich zu

$$\delta = \arctg \frac{r}{d} \quad (2)$$

berechnet. Ein Röntgenstrahl, der seinen Ursprung im Punkte F des Spaltes hat, treffe das Präparat in einem Punkte P , wo er gemäß der Braggschen Gleichung an einer entsprechenden Netzebene eine Beugung erfährt. Dieser gebeugte Strahl trifft einen das Präparat konzentrisch umschließenden zylindrischen Film vom Radius R im Punkte A . Den Winkel FPA wollen wir mit β , den Winkel FMA mit α bezeichnen. Die zu diesen Winkeln supplementären Winkel sind dann gegeben durch die Gleichungen:

$$\begin{aligned} \beta &= \pi - 2\vartheta \\ \alpha &= \pi - 2\vartheta_1. \end{aligned}$$

Der Winkel zwischen dem primären Röntgenstrahl und der Zentrallinie sei ψ . Verbindet man noch den Punkt P mit dem Mittelpunkt M , so erhält man die Winkel MPA bzw. MPF , die mit ε bzw. η bezeichnet werden sollen. Es muß dann offenbar im Bogenmaß gemessen die Beziehung bestehen:

$$\varepsilon + \eta + \beta = 2\pi. \quad (3)$$

Wir errechnen nun aus den entsprechenden Dreiecken MPA und MPF die Winkel ε und η und erhalten

$$\varepsilon = \arcsin \frac{R}{\varrho} \sin (\beta - \alpha - \psi), \quad (4)$$

$$\eta = \arcsin \frac{a}{\varrho} \sin (\psi - \delta). \quad (5)$$

Gemäß der Voraussetzung eines für Röntgenstrahlen vollkommen undurchsichtigen Präparates gilt für η die Einschränkung

$$\frac{\pi}{2} \leq \eta \leq \frac{3\pi}{2}. \quad (6)$$

Es ist also immer $\cos \eta < 0$. Setzt man unter Berücksichtigung dieser Überlegung die Werte für ε und η in Gleichung (3) ein, so folgt nach einigen Umformungen die Gleichung:

$$2\vartheta_1 = 2\vartheta + \psi + \arcsin \frac{\varrho}{R} \sin(\eta - 2\vartheta) \quad (7a)$$

oder

$$2\vartheta_1 = 2\vartheta + \psi + \arcsin \frac{\varrho}{R} \left[\frac{a}{\varrho} \sin(\psi - \delta) \cos 2\vartheta + \sin 2\vartheta \sqrt{1 - \left[\frac{a}{\varrho} \sin(\psi - \delta) \right]^2} \right]. \quad (7b)$$

Bezeichnen wir noch mit Φ den Ausdruck

$$\Phi = \psi + \arcsin \frac{\varrho}{R} \sin(\eta - 2\vartheta) \quad (8a)$$

oder

$$\Phi = \psi + \arcsin \frac{\varrho}{R} \left[\frac{a}{\varrho} \sin(\psi - \delta) \cos 2\vartheta + \sin 2\vartheta \sqrt{1 - \left[\frac{a}{\varrho} \sin(\psi - \delta) \right]^2} \right], \quad (8b)$$

dann ist

$$\vartheta_1 - \vartheta = \frac{1}{2} \Phi \quad (9)$$

der Wert, den man von dem gemessenen Winkel ϑ_1 subtrahieren muß, um den wahren Glanzwinkel ϑ zu erhalten.

Diese eben abgeleiteten Gleichungen gelten für jeden Strahl, der von einem Punkt der Blende ausgeht und das Präparat trifft. Will man die äußere oder innere Begrenzung der Linien finden, so hat man sich die Frage vorzulegen, für welches ψ und r Φ seinen größten bzw. kleinsten Wert annimmt. Aus der bloßen Anschauung ist kein Resultat zu gewinnen, da sich die gebeugten Strahlen bei Änderung des Winkels ψ überschneiden können, wie aus Fig. 3 hervorgeht. Es müssen also die Extrema auf rechnerischem Wege erhalten werden.

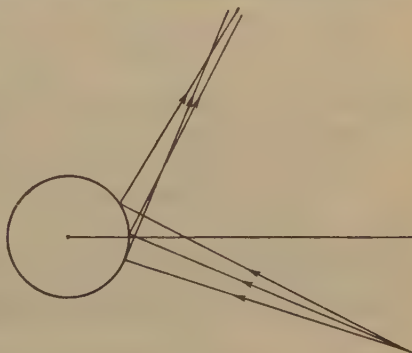


Fig. 3.

Vorerst wollen wir aber noch die Untersuchungen für streng parallele Röntgenstrahlung erledigen. In diesem Falle ist $\psi = 0$ und es muß für die Außenkanten der Linien der gebeugte Strahl das Präparat tangieren; d. h., es muß, wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, $\varepsilon = \pi$ sein. Daraus folgt aber:

$$\Phi = \arcsin \frac{\varrho}{R} = \frac{\varrho}{R},$$

was wir mit guter Annäherung wegen der Kleinheit von $\frac{\varrho}{R}$ schreiben können. Dem Abstand der Außenkanten zweier entsprechender Linien am zylindrischen Film entspricht aber der vierfache Glanzwinkel. Es ist daher unter Berücksichtigung der Gleichung (9)

$$\Delta b = 4R(\vartheta_1 - \vartheta) = 2\varrho \quad (10)$$

die Größe, die man von dem gemessenen Bogen abziehen muß, um die Präparatdicke auf Null zu reduzieren. Die Gleichung (10) ist aber die einfache Korrekturformel nach Hadding, die sich somit als Spezialfall der allgemeinen Formel (7) ergibt.

Wir beantworten vor allem die Frage, von welchem Punkt des Spaltes der Strahl ausgeht, der den größten bzw. kleinsten Wert für Φ liefert und bilden daher $\frac{\partial \Phi}{\partial r}$. Für diese Untersuchungen ist es zweckmäßig, den Ausdruck für $\sin \eta$ noch etwas umzuformen. Aus Fig. 2 können wir entnehmen: $\sin \delta = \frac{r}{a}$, $\cos \delta = \frac{d}{a}$, was, in Gleichung (5) eingesetzt, ergibt

$$\sin \eta = \frac{1}{\varrho} (d \sin \varphi - r \cos \varphi). \quad (11)$$

Da nach dieser Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial r} \sin \eta = -\frac{1}{\varrho} \cos \varphi \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial r} \cos \eta = -\frac{1}{\varrho} \operatorname{tg} \eta \cos \varphi$$

ist, folgt unter Zugrundelegung der Gleichung (8a)

$$\frac{\partial \Phi}{\partial r} = \frac{1}{\sqrt{1 - \left[\frac{\varrho}{R} \sin(\eta - 2\vartheta) \right]^2}} \frac{\cos \varphi}{R} [-\cos 2\vartheta - \sin 2\vartheta \operatorname{tg} \eta].$$

Uns interessiert nur, ob Φ mit r wächst oder fällt, also $\operatorname{sgn} \frac{\partial \Phi}{\partial r}$. Da sämtliche Faktoren vor der eckigen Klammer positiv sind, ist

$$\operatorname{sgn} \frac{\partial \Phi}{\partial r} = \operatorname{sgn} (-\cos 2\vartheta - \sin 2\vartheta \operatorname{tg} \eta).$$

Das Vorzeichen von $\frac{\partial \Phi}{\partial r}$ bleibt aber nach (6) ungeändert, wenn wir mit $-\cos \eta$ multiplizieren. Es ist somit

$$\operatorname{sgn} \frac{\partial \Phi}{\partial r} = \operatorname{sgn} \cos(\eta - 2\vartheta).$$

Die Differenz $\eta - 2\vartheta$ läßt sich leicht zwischen zwei Grenzen einschließen,

wenn man bedenkt, daß der größte Wert von $\eta - 2\vartheta$ dann vorliegt, wenn der gebeugte Strahl Tangente an das Präparat ist, während der kleinste Wert von $\eta - 2\vartheta$ für $2\vartheta = 0$ und $\eta = \frac{\pi}{2}$ eintritt. Es ergibt sich demnach die Einschränkung:

$$-\frac{\pi}{2} \leq (\eta - 2\vartheta) \leq \frac{\pi}{2}, \quad (12)$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial r} \geq 0. \quad (13)$$

Das bedeutet, wenn wir Fig. 2 betrachten: Der äußerste Punkt des Spaltes F , der bezüglich der Zentrallinie auf der entgegengesetzten Seite liegt, wie der Auftreffpunkt des gebeugten Strahls A , liefert den größten, während der dazu symmetrische Punkt F' des Spaltes den kleinsten Wert für Φ ergibt. Es kann also im folgenden bei Bestimmung der Außen- bzw. Innenkanten der Debye-Scherrerlinien $r = +f$ bzw. $r = -f$ gesetzt werden.

Nach diesen Überlegungen wenden wir uns nun der Untersuchung zu, für welchen Wert von ψ Φ seinen größten Wert annimmt. Wir verwenden die Gleichung für Φ in der Gestalt (8b) und bilden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial \psi} &= 1 + \frac{1}{\sqrt{1 - \left[\frac{\rho}{R} \sin(\eta - 2\vartheta) \right]^2}} \\ \frac{\rho}{R} \left[\frac{a}{\rho} \cos(\psi - \delta) \cos 2\vartheta - \frac{a^2}{\rho^2} \sin 2\vartheta \frac{\sin(\psi - \delta) \cos(\psi - \delta)}{\sqrt{1 - \left[\frac{a}{\rho} \sin(\psi - \delta) \right]^2}} \right] &= 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Führen wir der einfacheren Rechnung halber vermöge der Gleichung (5) unter Berücksichtigung von (6) an Stelle von ψ den Winkel η ein, so erhalten wir nach kurzer Rechnung die Gleichung:

$$\frac{R^2 - \rho^2}{a^2 - \rho^2} \cos^2 \eta = \cos^2 (\eta - 2\vartheta).$$

Setzen wir darin

$$\frac{R^2 - \rho^2}{a^2 - \rho^2} = C^2 \quad (15)$$

und beachten, daß $\cos \eta < 0$ und $\cos(\eta - 2\vartheta) > 0$ sein muß, so erhalten wir:

$$-C \cos \eta = \cos(\eta - 2\vartheta). \quad (16)$$

Daraus errechnet sich sofort:

$$\operatorname{tg} \eta = - \frac{C + \cos 2\theta}{\sin 2\theta}, \quad (17)$$

woraus

$$\cos \eta = - \frac{\sin 2\theta}{\sqrt{1 + 2C \cos 2\theta + C^2}} \quad (18)$$

und

$$\sin \eta = \frac{C + \cos 2\theta}{\sqrt{1 + 2C \cos 2\theta + C^2}} \quad (19)$$

folgt. Da ψ klein ist, kann die Gleichung (11) mit guter Annäherung auch geschrieben werden

$$\sin \eta = \frac{1}{\varrho} (d\psi - f). \quad (11a)$$

Wir erhalten demnach aus den beiden letzten Gleichungen für ψ den Wert:

$$\bar{\psi} = \frac{1}{d} \left[\varrho \frac{C + \cos 2\theta}{\sqrt{1 + 2C \cos 2\theta + C^2}} + f \right]. \quad (20)$$

Schließlich folgt durch Einsetzen der Gleichungen (18), (19) und (20) in (8a) für Φ explizit:

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{d} \left[\varrho \frac{C + \cos 2\theta}{\sqrt{1 + 2C \cos 2\theta + C^2}} + f \right] + \arcsin \frac{\varrho}{R} \frac{1 + C \cos 2\theta}{\sqrt{1 + 2C \cos 2\theta + C^2}}. \quad (21)$$

Es besteht also für $\Phi = \bar{\Phi}$ ein Extremum und es bleibt nur noch die Frage offen, ob an dieser Stelle ein Maximum oder Minimum vorliegt, welche Entscheidung sehr einfach durch Bildung des zweiten Differential-

4) Kürzlich sind N. H. Kolkmeijer und A. L. Th. Moesveld (Z. Krist. 80, 63—90. 1931, Physikal. Z. 33, 265—269. 1932) auf anderem Wege zu einem ähnlichen Resultat gekommen. Vernachlässigt man nämlich, was in manchen Fällen erlaubt ist, ϱ^2 gegen R^2 und $f^2 + \varrho^2$ gegen d^2 , so reduziert sich die Gleichung (15) auf

$$C = \frac{R}{d}.$$

Setzt man ferner

$$\arcsin \frac{\varrho}{R} \frac{1 + C \cos 2\theta}{\sqrt{1 + 2C \cos 2\theta + C^2}} = \frac{\varrho}{R} \frac{1 + \frac{R}{d} \cos 2\theta}{\sqrt{1 + 2 \frac{R}{d} \cos 2\theta + \frac{R^2}{d^2}}},$$

so folgt in unserer Bezeichnungsweise

$$\bar{\Phi} = \frac{\varrho}{R} \sqrt{1 + 2 \frac{R}{d} \cos 2\theta + \frac{R^2}{d^2}} + \frac{f}{d},$$

welche Formel Kolkmeijer und Moesveld angeben.

quotienten zu treffen wäre. Es soll aber, da der Verlauf der Kurven für weitere Untersuchungen von Interesse ist, diese Frage auf graphischem Wege beantwortet werden.

Wir rechnen für bestimmte Werte von 2ρ , R , d und $2f$ für einige Winkel 2ϑ nach Gleichung (8b) durch Einsetzen verschiedener Werte von ψ das jeweilige Φ und wählen willkürlich:

$$\begin{aligned} 2\rho &= 0,1 \text{ cm} \\ R &= 2,5 \text{ «} \\ d &= 10 \text{ «} \\ 2f &= 0,2 \text{ «} \end{aligned}$$

Bei der Wahl der Winkel ψ ist zu bedenken, daß diese zufolge Gleichung (5) einer Einschränkung unterliegen, nämlich:

$$\left| \frac{a}{\rho} \sin(\psi - \delta) \right| \leq 1.$$

In unserem Falle gilt, wenn wir $\sin(\psi - \delta) = \psi - \delta$ setzen, im Bogenmaß gemessen

$$|\psi - \delta| \leq 0,005.$$

Da $\delta = 0,01$ ist, folgt für ψ schließlich die Einschränkung

$$0,005 \leq \psi \leq 0,015.$$

Die diesen ψ entsprechenden Werte für Φ wurden für Glanzwinkel $2\vartheta = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 135^\circ, 150^\circ$ und 180° berechnet und sind aus Tabelle I zu ersehen.

Tabelle I.

ψ	Φ für:								
	$2\vartheta = 0^\circ$	$2\vartheta = 30^\circ$	$2\vartheta = 45^\circ$	$2\vartheta = 60^\circ$	$2\vartheta = 90^\circ$	$2\vartheta = 120^\circ$	$2\vartheta = 135^\circ$	$2\vartheta = 150^\circ$	$2\vartheta = 180^\circ$
0,005	—0,015	—0,0123	—0,0091	—0,0050	0,0050	0,0150	0,0191	0,0223	0,0250
0,006	—0,010	—0,0019	0,0032	0,0084	0,0180	0,0244	0,0258	0,0259	0,0220
0,007	—0,005	0,0048	0,0098	0,0149	0,0230	0,0269	0,0268	0,0254	0,0190
0,008	0,000	0,0120	0,0153	0,0199	0,0263	0,0279	0,0266	0,0241	0,0160
0,009	0,005	0,0153	0,0200	0,0240	0,0286	0,0280	0,0257	0,0223	0,0130
0,010	0,010	0,0200	0,0241	0,0273	0,0300	0,0273	0,0241	0,0200	0,0100
0,011	0,015	0,0243	0,0277	0,0300	0,0306	0,0260	0,0220	0,0173	0,0070
0,012	0,020	0,0281	0,0306	0,0319	0,0303	0,0239	0,0193	0,0142	0,0040
0,013	0,025	0,0314	0,0328	0,0329	0,0290	0,0209	0,0158	0,0106	0,0010
0,014	0,030	0,0339	0,0338	0,0324	0,0260	0,0164	0,0112	0,0061	—0,0020
0,015	0,035	0,0316	0,0291	0,0250	0,0150	0,0050	0,0009	—0,0023	—0,0050

Jedem in diese Tabelle eingetragenen Wert entspricht im Bogenmaß gemessen ein Φ , das für einen oben vermerkten Winkel 2ϑ und einen

nebenstehenden Winkel ψ erhalten wurde. Tabelle II gibt eine Zusammenstellung der nach den Gleichungen (20) und (21) errechneten Extremwerte in Abhängigkeit von 2ϑ .

Tabelle II.

2ϑ	$\bar{\psi}$	$\bar{\Phi}$
0°	0,0150	0,0350
30°	0,0146	0,0345
45°	0,0140	0,0338
60°	0,0133	0,0329
90°	0,0112	0,0306
120°	0,0086	0,0280
135°	0,0073	0,0268
150°	0,0061	0,0259
180°	0,0050	0,0250

Die aus Tabelle I und II abgeleitete Kurvenschar ist in Fig. 4 graphisch dargestellt. Es ist aus allen Kurven zu ersehen, daß die nach Gleichung (21)

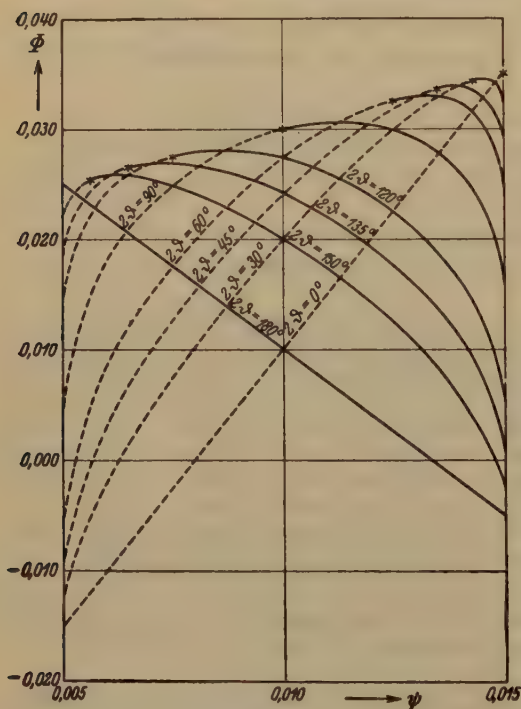


Fig. 4.

berechneten $\bar{\Phi}$ dem Maximum entsprechen. Der erste Teil der Kurven ist gestrichelt bis zu einem Punkt, der mit * gekennzeichnet ist. Das bedeutet: Der Punkt * jeder Kurve entspricht einem Φ , das sich für einen Winkel ψ_t errechnen läßt, der so gewählt ist, daß der gebeugte Strahl das Präparat tangiert. Alle Strahlen aber, die unter Winkeln ψ das Präparat treffen, die kleiner sind als dieser Winkel ψ_t , kommen bei der Voraussetzung eines für Röntgenstrahlen vollkommen undurchsichtigen Präparates überhaupt nicht mehr zur Interferenz. Es ist also aus diesen Kurven klar zu

entnehmen, daß — entgegen der Meinung Busses¹⁾ — der gebeugte Strahl, der das Präparat tangiert, nicht immer die äußerste Begrenzung der Debye-Scherrerlinien ergibt. Nur im Falle $2\vartheta = 0^\circ$ und $2\vartheta = 180^\circ$ fällt der Punkt * mit dem Maximum zusammen.

Wir wollen aber noch allgemein untersuchen, ob diese Beziehung immer zu Recht besteht, ob also der Punkt * in Fig. 4 immer links vom Maximum liegen muß und bilden zu diesem Zwecke die Differenz $\bar{\varphi} - \varphi_t$. Für $\bar{\varphi}$ gilt Gleichung (20). φ_t errechnet sich aus der Überlegung, daß, falls der gebeugte Strahl das Präparat tangieren soll, $\eta - 2\vartheta = \frac{\pi}{2}$ sein muß. Es ist daher nach Gleichung (11a):

$$\varphi_t = \frac{1}{d} [e \cos 2\vartheta + f]. \quad (22)$$

Also folgt für:

$$\bar{\varphi} - \varphi_t = \frac{e}{d \sqrt{1 + 2C \cos 2\vartheta + C^2}} [C + \cos 2\vartheta - \cos 2\vartheta \sqrt{1 + 2C \cos 2\vartheta + C^2}]. \quad (23)$$

Da nur die Entscheidung wichtig ist, welches Vorzeichen dieser Differenz zukommt, bilden wir:

$$\operatorname{sgn}(\bar{\varphi} - \varphi_t) = \operatorname{sgn} [C + \cos 2\vartheta - \cos 2\vartheta \sqrt{1 + 2C \cos 2\vartheta + C^2}].$$

Untersuchen wir diesen Ausdruck für verschiedene Winkel 2ϑ , so finden wir:

$$\bar{\varphi} - \varphi_t \geq 0,$$

und zwar erreicht diese Differenz für $2\vartheta = 0^\circ$ und $2\vartheta = 180^\circ$ den Wert Null und ist für alle anderen Winkel 2ϑ positiv. Damit erscheint die Lage des Punktes * in Fig. 4 zum Maximum eindeutig bewiesen.

Es soll ferner kurz gezeigt werden, daß die Differenz $\bar{\varphi} - \varphi_t$ mit wachsendem R ebenfalls wachsen muß. Da nach Gleichung (15) mit R auch C zunimmt, untersuchen wir die Abhängigkeit des $\bar{\varphi} - \varphi_t$ von C und erhalten, wenn wir die Gleichung (23) nach C differenzieren:

$$\frac{\partial}{\partial C}(\bar{\varphi} - \varphi_t) = \frac{e}{d} \frac{\sin^2 2\vartheta}{(1 + 2C \cos 2\vartheta + C^2)^{3/2}} \geq 0,$$

womit die Behauptung bewiesen ist.

Bevor wir uns weiteren Untersuchungen zuwenden, stellen wir noch die Abhängigkeit des $\bar{\Phi}$ von ϑ nach Tabelle II graphisch dar und erhalten

1) W. Busse, Z. Physik, **63**, 227—244. 1930. Nr. 3/4.

so Fig. 5, die denselben charakteristischen Verlauf wie Fig. 4 zeigt. Beide Kurven erreichen bei $2\vartheta = 0^\circ$ bzw. $2\vartheta = 180^\circ$ ihren größten bzw. kleinsten Wert und haben ungefähr bei $2\vartheta = 90^\circ$ einen

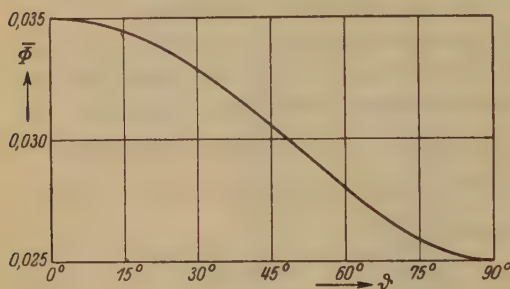


Fig. 5.

Wendepunkt. Auch größenordnungsmäßig ist die Übereinstimmung sehr befriedigend, wenn man bedenkt, daß die experimentelle Kurve der Fig. 1 mit ganz anderen Röhren und Kameradaten nach Anbringung der Hadding Korrektur erhalten wurde.

Welche Korrektur ist nun an den Innenkanten der Debye-Scherrerlinien anzubringen? Wir haben schon früher überlegt, daß zur Zeichnung der Innenkanten Strahlen herangezogen werden müssen, die von einem Punkt F' der Fig. 2 ausgehen. Es sind demnach in Gleichung (8a) nur δ , ψ und f mit entgegengesetzten Vorzeichen einzuführen. Also folgt für:

$$\Phi = -\psi + \arcsin \frac{\varrho}{R} \sin(\eta - 2\vartheta), \quad (24)$$

wobei

$$\sin \eta = -\frac{a}{\varrho} \sin(\psi - \delta),$$

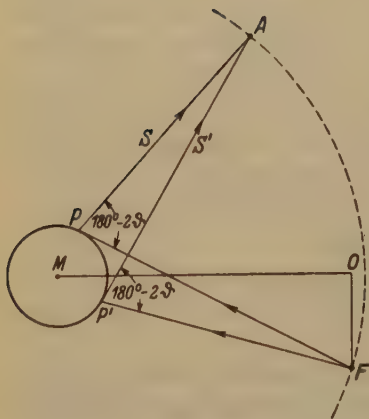


Fig. 6.

wenn wir δ , ψ und f in den Rechnungen wieder positiv nehmen. Aus der Ähnlichkeit der Gleichung (24) mit Gleichung (8a) und dem Verlauf der Kurven in Fig. 2 entnehmen wir aber, daß zur Innenbegrenzung der Linien der primäre Röntgenstrahl verantwortlich ist, der das Präparat tangiert. Diese Beziehung gilt aber, wie eine einfache Überlegung zeigt, nur, solange $\sqrt{d^2 + f^2} \geq R$ ist. Wir sehen nämlich aus Fig. 6, daß der gebeugte Strahl S , der dem tangentialen Primärstrahl entspricht und der gebeugte Strahl S' , der

das Präparat tangiert, sich auf der Peripherie eines um M als Mittelpunkt gezogenen Kreises vom Radius $\overline{MF} = a = \sqrt{d^2 + f^2}$ schneiden müssen. Für $\sqrt{d^2 + f^2} < R$ kommt also für die Innenkanten nicht mehr der Strahl S , sondern der Strahl S' in Betracht. Wir erhalten demnach:

$$\text{wenn: } \sqrt{d^2 + f^2} \geq R \dots \Phi_0 = \frac{e-f}{d} + \arcsin \frac{e}{R} \cos 2\vartheta, \quad (25)$$

$$\text{wenn: } \sqrt{d^2 + f^2} < R \dots \Phi'_0 = \frac{e \cos 2\vartheta - f}{d} + \arcsin \frac{e}{R}. \quad (25a)$$

Meist kommt aber nur Gleichung (25) in Betracht, da die Gleichung (25a) erst dann Bedeutung gewinnt, wenn die Blende in den Filmzylinder hineinragt und die rückwärtige Spaltblende als Begrenzung des Strahlenbündels auftritt. Es sollen daher die weiteren Entwicklungen nur für einen solchen Fall durchgeführt werden, für den Gleichung (25) Gültigkeit besitzt.

Die Formeln (24) und (25) gestatten, die Breite der Debye-Scherrerlinien zu berechnen, welche durch den Ausdruck

$$B = R (\bar{\Phi} - \Phi_0) \quad (26)$$

gegeben ist. Stellen wir — wieder für den Spezialfall — die Abhängigkeit des B von ϑ graphisch dar, so erhalten wir Fig. 7. Daraus ist zu ersehen, daß die Linienbreite von $\vartheta = 0^\circ$ bis $\vartheta = 90^\circ$ zunimmt.

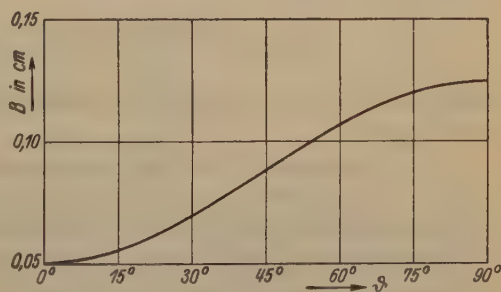


Fig. 7.

Ist aber nicht eine Wellenlänge, sondern, wie es meist bei Verwendung der charakteristischen K_α -Strahlung zutrifft, ein Dublett zu berücksichtigen, dann muß man folgendermaßen vorgehen: Das $\bar{\Phi}$ — wir wollen es mit $\bar{\Phi}_{\alpha_1}$ bezeichnen — ist für die längere, Φ_0 — es sei $\Phi_{0\alpha_1}$ benannt — für die kürzere der beiden Wellenlängen zu berechnen. Ferner ist der Ausdruck $R \frac{\pi}{90} (\vartheta_{\alpha_1} - \vartheta_{\alpha_2})$ zu addieren, so daß für die Linienbreite in diesem Falle folgt:

$$B' = R \left[\bar{\Phi}_{\alpha_1} - \Phi_{0\alpha_1} + \frac{\pi}{90} (\vartheta_{\alpha_1} - \vartheta_{\alpha_2}) \right], \quad (26a)$$

worin ϑ_{α_1} bzw. ϑ_{α_2} die für λ_{α_1} bzw. λ_{α_2} errechneten Glanzwinkel bedeuten.

Die Formeln (26) in Verbindung mit den Gleichungen (21) und (25) versetzen uns aber auch in die Lage, Debye-Scherreraufnahmen auszuwerten, deren Linien infolge zu kleiner Teilchengröße oder Gitterstörungen des Materials verbreitert sind oder deren Linien wegen diskontinuierlicher Schwärzung keine eindeutige Vermessung zulassen. Da in diesen Fällen die Linienmitte noch die genaueste Bestimmung zulassen wird, können durch Addition von $\frac{1}{2} B$ bei einer Wellenlänge, bzw. $\frac{1}{2} B'$ beim Vorhandensein eines Dubletts die korrigierten Außenkanten erhalten werden. An diese korrigierten Außenkanten können wir dann die Korrektur nach Formel (24) anbringen. Natürlich ist es auch möglich, aus den gemessenen Linienmitten durch Subtraktion der Größe $\frac{1}{2} B$ bzw. $\frac{1}{2} B'$ auf die Innenkanten zu schließen und dann die Korrektur nach Gleichung (25) anzubringen. Wir können also auf Grund dieser Überlegungen Korrekturformeln für den aus dem Abstand der Linienmitten zweier entsprechender Interferenzlinien errechneten Winkel angeben und finden für eine Wellenlänge:

$$\Phi_m = -\frac{\bar{\Phi} + \Phi_0}{2} \quad (27)$$

und für ein Dublett:

$$\Phi'_m = -\frac{\bar{\Phi}_{a_2} + \Phi_{0a_1}}{2} + \frac{\pi}{180} (\vartheta_{a_1} - \vartheta_{a_2}), \quad (27a)$$

wenn bei der Auswertung der Rechnung die Wellenlänge λ_{a_1} zugrunde gelegt wird.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten kann also jetzt wahlweise entweder durch Vermessung der Innen- und Außenkanten oder der Linienmitten erfolgen, durch welches Verfahren Abweichungen, die durch kleine Präparatfehler, grobes Korn, oder Richtungseffekte des untersuchten Materials bedingt sind, vermindert werden, und noch Aufnahmen ausgewertet werden können, bei denen alle früheren Methoden versagten. Im Falle von Gitterstörungen gelingt es auch, für jede Netzebene den Netzebenenabstand zwischen einem größten und einem kleinsten Wert einzuschließen und so ein Bild der Verformung des Kristallgitters zu gewinnen. Besonders zweckmäßig ist die Korrekturformel für die Linienmitte zur Auswertung von Diagrammen, bei denen über die Blenden- bzw. Fokengröße keine Angaben vorliegen, da, wie leicht einzusehen ist, Φ_m und Φ'_m von f praktisch nicht abhängen.

Es soll auch nicht unerwähnt bleiben, daß die Gleichungen für die Linienbreite, die außer den Kameradaten nur eine Funktion von $\cos 2\vartheta$ sind, eine Möglichkeit bieten, den Glanzwinkel zu berechnen.

Eingangs wurde erwähnt, daß sich aus den experimentellen Untersuchungen von Regler die Gesetzmäßigkeit ergab, daß die Kurven, die die Abhängigkeit des Φ von ϑ wiedergeben, mit zunehmendem ϱ steiler verlaufen. Um dies zu zeigen, differenzieren wir Φ in der Gestalt (8b) nach ϱ und erhalten, wenn wir wieder wie bei der Ableitung der Formel für $\bar{\Phi}$ verfahren,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial R} \geq 0. \quad (28)$$

Der Vollständigkeit halber soll noch kurz das Verhalten von Φ für verschiedene Kameraradien untersucht werden. Wir bilden zu diesem Zwecke

$$\frac{\partial \Phi}{\partial R} = - \frac{1}{\sqrt{1 - \left[\frac{\varrho}{R} \sin(\eta - 2\vartheta) \right]^2}} \frac{\varrho}{R^2} \sin(\eta - 2\vartheta)$$

und sehen, daß das Vorzeichen von $\frac{\partial \Phi}{\partial R}$ nur durch das Vorzeichen von $\sin(\eta - 2\vartheta)$ geregelt wird. Unter Beachtung der Einschränkung (12) sind dann folgende drei Fälle zu unterscheiden:

$$\begin{aligned} \eta - 2\vartheta < 0 \dots \frac{\partial \Phi}{\partial R} &> 0 \\ \eta - 2\vartheta = 0 \dots \frac{\partial \Phi}{\partial R} &= 0 \\ \eta - 2\vartheta > 0 \dots \frac{\partial \Phi}{\partial R} &< 0. \end{aligned} \quad (29)$$

Vergleicht man also Aufnahmen, die mit Debyekameras von verschiedenen Radien angefertigt wurden, miteinander, so erhält man bei beiden denselben Wert für Φ , wenn in Fig. 2 die Punkte M , P und A in einer Geraden liegen. Ist $\eta > 2\vartheta$ bzw. $\eta < 2\vartheta$, so ist für den größeren Kameraradius das Korrektionsglied, das angebracht werden muß, um die Präparatdicke auf Null zu reduzieren, kleiner, bzw. größer als für den kleineren Kameraradius.

II. Berechnung für ein vollkommen durchsichtiges Präparat.

Alle bis jetzt gemachten Überlegungen wollen wir nun auf den zweiten Extremfall, auf den Fall eines für Röntgenstrahlen vollkommen durchsichtigen Präparates anwenden und wollen, da die Rechnungen ganz analog denen bei der Ableitung der Formeln für das vollständig undurchsichtige Präparat sind, uns nur auf die wichtigsten Punkte beschränken. Wir betrachten zunächst die Außenkanten der Debye-

Scherrerlinien und sehen aus den Kurven der Fig. 4, daß der Wert für $\bar{\Phi}$, der durch Gleichung (21) definiert ist, von keinem anderen Φ an Größe übertroffen wird. Bedenken wir ferner, daß nach Gleichung (28) $\frac{\partial \Phi}{\partial \rho} \geq 0$ ist, so sehen wir, daß der an einem Punkt im Inneren des Präparates gebeugte Röntgenstrahl keinen Beitrag zur Zeichnung der Außenkanten der Debye-Scherrerlinien liefern kann. Es gilt also die Gleichung (21) ganz allgemein, sowohl für den Fall großer, wie für den Fall kleiner Absorption.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir die Distanz der Innenkanten zweier entsprechender Linien ausmessen und nach der Korrektur fragen, die man anbringen muß, um die richtigen Werte für die Glanzwinkel zu erhalten. Wir betrachten, wie Fig. 8 schematisch zeigt, wieder

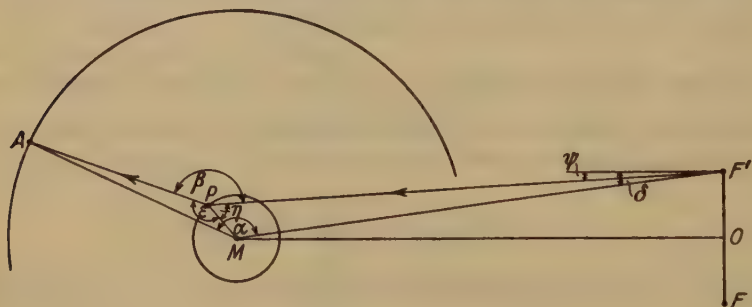


Fig. 8.

einen Röntgenstrahl, der von einem Punkt F' des Spaltes ausgeht, das Präparat durchdringt und nach Beugung an der Oberfläche desselben einen Punkt A des das Präparat konzentrisch umschließenden Filmzylinders trifft. Wählen wir wieder dieselben Bezeichnungen wie im vorigen Abschnitt, nennen wir also die Winkel:

$$\sphericalangle F'PA = \beta,$$

$$\sphericalangle F'MA = \alpha,$$

$$\sphericalangle F'PM = \eta,$$

$$\sphericalangle MPA = \epsilon,$$

dann gilt wieder die Gleichung (3)

$$\epsilon + \eta + \beta = 2\pi.$$

Zählen wir die Winkel ψ und δ von einer Parallelen zur Zentrallinie durch den Punkt F' , so folgt für:

$$\eta = \arcsin \frac{a}{\varrho} \sin(\delta - \psi),$$

$$\varepsilon = \arcsin \frac{R}{\varrho} (\beta - \alpha + \psi).$$

Ferner tritt an Stelle der Einschränkung (6):

$$-\frac{\pi}{2} \leq \eta \leq \frac{\pi}{2}.$$

Schließlich erhalten wir für:

$$\Phi = -\psi + \arcsin \frac{\varrho}{R} \sin(\eta - 2\vartheta) \quad (30)$$

oder

$$\Phi = -\left[\psi + \arcsin \frac{\varrho}{R} \left(\frac{a}{\varrho} \sin(\psi - \delta) \cos 2\vartheta + \sin 2\vartheta \sqrt{1 - \left[\frac{a}{\varrho} \sin(\psi - \delta) \right]^2} \right) \right]. \quad (30a)$$

Diese Gleichung ist, abgesehen vom Vorzeichen, identisch mit Gleichung (8b); es können daher alle für diese Gleichung abgeleiteten Beziehungen einfach modifiziert werden. Es ist leicht zu sehen, daß an Stelle des früheren Maximums in den Kurven der Fig. 4 jetzt ein Minimum auftritt, da in den Tabellen I und II die Vorzeichen vertauscht werden. Wir erhalten also für ein $\bar{\psi}$, das durch Gleichung (20) bestimmt ist, für Φ ein Minimum vom Betrage

$$\Phi_0 = -\bar{\Phi} = -\frac{1}{d} \left[\varrho \frac{C + \cos 2\vartheta}{\sqrt{1 + 2C \cos 2\vartheta + C^2}} + f \right] - \arcsin \frac{\varrho}{R} \frac{1 + C \cos 2\vartheta}{\sqrt{1 + 2C \cos 2\vartheta + C^2}}. \quad (31)$$

Für die Korrektur der Linienmitte erhielten wir im vorigen Kapitel die Gleichung (27) bzw. (27a). Setzen wir darin die Gleichungen (21) und (31) ein, so sehen wir, daß im Falle einer einzigen Wellenlänge aus der Linienmitte sich direkt der richtige Glanzwinkel errechnet, während im Falle eines Dubletts von den gemessenen Winkeln ein kleiner Betrag zu subtrahieren ist.

Die Breite der Debye-Scherrerlinien ist demnach bei einer Wellenlänge

$$B = 2 R \bar{\Phi} \quad (32)$$

und im Falle eines Dubletts

$$B' = R \left[\Phi_{a_1} + \Phi_{a_1} + \frac{\pi}{90} (\vartheta_{a_1} - \vartheta_{a_1}) \right]. \quad (32a)$$

Die Abhängigkeit des B von ϑ zeigt Fig. 9, aus welcher wir entnehmen können, daß die Linienbreite mit zunehmendem Glanzwinkel ϑ abnimmt.

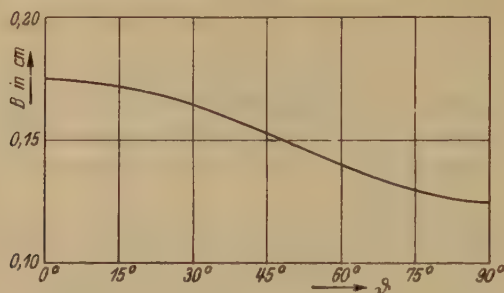


Fig. 9.

III. Die „Eindringtiefe“ der Röntgenstrahlen.

Die in den vorigen Kapiteln abgeleiteten Gleichungen geben ein Mittel zur Hand, aus experimentellen Messungen auf die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in das Präparat Schlüsse zu ziehen. Zu diesem Zwecke müssen wir erst definieren, was wir unter Eindringtiefe verstehen wollen. Wir haben mit Gleichung (25) die Lage der Innerkanten durch die Bestimmung festgelegt, daß im Falle eines für Röntgenstrahlen vollkommen undurchsichtigen Präparates $\Phi_{\min} = \Phi_0$ sein muß. Wir messen aber aus einem Debye-Scherrerdiagramm ein $\Phi^* < \Phi_0$ und legen uns nun die Frage vor, welches der kürzeste Weg sein muß, den der primäre und gebeugte Röntgenstrahl im Präparat zurücklegen muß, damit eine Reflexion zustande kommt, die eine Korrektur Φ^* entspricht. Diesen kürzesten Weg wollen wir die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in das Präparat nennen. Sie wird naturgemäß für jedes Präparat und jede Strahlung auch eine Funktion der Schwärzung der Linie sein, so daß bei der Bestimmung der Eindringtiefe immer die gemessene Linien-schwärzung anzugeben ist.

Wir denken uns also, wie Fig. 10 schematisch zeigt, einen Röntgenstrahl, der von dem äußersten Punkt des Spaltes unter einem Winkel ψ mit der Horizontalen ausgeht und bei P_1 in das Präparat eindringt. Der Strahl erfahre dann in einem Punkt P , dessen Abstand vom Mittelpunkt x ist, im Inneren des Präparates eine Beugung und treffe nach Verlassen des Präparates in P_2 in A den zylindrischen Film. Es sind dann, wenn wir die früheren Bezeichnungen beibehalten, die Winkel

$$\angle P_1 P P_2 = \beta,$$

$$\angle M P P_1 = \eta,$$

$$\angle M P P_2 = \varepsilon.$$

Ferner wollen wir die Winkel MP_1P bzw. MP_2P mit μ bzw. ν bezeichnen. Nennen wir noch die Strecken $PP_1 = s_1$ $PP_2 = s_2$, dann ist der Weg, den der Strahl im Präparat zurücklegt, gegeben durch die Gleichung:

$$s = s_1 + s_2 = \varrho \left[\frac{\sin(\eta + \mu)}{\sin \eta} + \frac{\sin(\varepsilon + \nu)}{\sin \varepsilon} \right]. \quad (33)$$

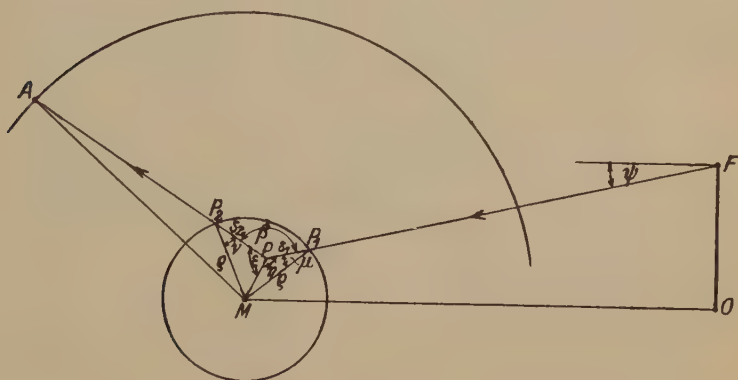


Fig. 40.

Der Beugung in den Punkt A entspricht nach früheren Überlegungen ein Φ — wir wollen es mit Φ^* bezeichnen —, das durch den Ausdruck

$$\Phi^* = -\psi + \arcsin \frac{x}{R} \sin(\eta - 2\theta)$$

gegeben ist. Beachten wir ferner die Gleichungen:

$$\sin \eta = \frac{1}{x} (f - d\psi),$$

$$\sin \varepsilon = \frac{R}{x} (\Phi^* + \psi),$$

so erhalten wir nach kurzer Rechnung aus Gleichung (33) für s als Funktion von ψ :

$$s = \sqrt{\varrho^2 - (f - d\psi)^2} + \sqrt{\varrho^2 - R^2(\Phi^* + \psi)^2} - \frac{1 - \cos 2\theta}{\sin 2\theta} \left[(f - d\psi) + R(\Phi^* + \psi) \right]. \quad (34)$$

Wir fragen zunächst, welche Werte von ψ für ein bestimmtes θ zugelassen werden, wenn wir ein konstantes Φ^* voraussetzen. Der kürzeren Ausdrucksweise halber wollen wir eine einfache Bezeichnung einführen. Wir wollen unter der ‚Vorderseite‘ des Präparates kurz den Teil des

kreisförmigen Schnittes verstehen, der von den von F ausgehenden Strahlen getroffen wird, ohne das Präparat durchdringen zu müssen, während wir als ‚Rückseite‘ den restlichen Teil des Kreises bezeichnen wollen. Es wird das kleinstmögliche ψ dann auftreten, wenn der Röntgenstrahl schon an der Vorderseite des Präparates gebeugt wird, während wir den größten Winkel ψ dann vor uns haben, wenn der Strahl erst nach Durchdringen des Präparates an der Rückseite eine

Beugung erfährt. Demnach sind die Winkel ψ zwischen dem Wert, der sich aus Gleichung (24) ergibt und dem Wert, der aus Gleichung (31) folgt, einzuschließen. Wir wollen dies kurz an einem praktischen Beispiel zeigen. Wir wählen wie früher:

$$2\varrho = 0,1 \text{ cm}$$

$$R = 2,5 \text{ „}$$

$$d = 10 \text{ „}$$

$$2f = 0,2 \text{ „}$$

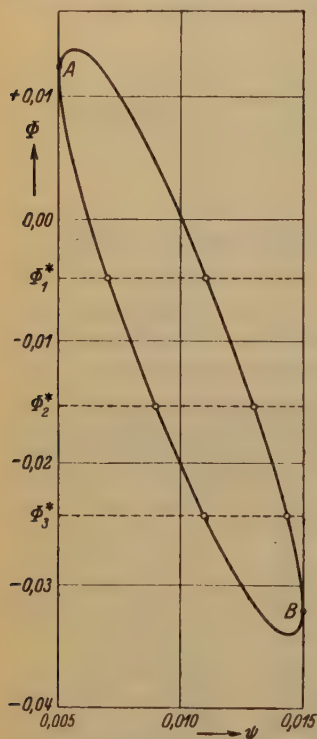


Fig. 11.

und rechnen nach den Formeln (24) bzw. (31) für den Glanzwinkel $\vartheta = 15^\circ$ und die verschiedenen, schon in den Tabellen 1 und 2 ermittelten, Winkel ψ die jeweiligen Werte von Φ . Stellen wir das Resultat graphisch dar, so erhalten wir eine ellipsenähnliche Figur, wie sie Fig. 11 zeigt. Dabei entspricht der obere Kurventeil AB der Beugung an der Rückseite, der untere Kurventeil AB der Beugung an der Vorderseite des Präparates. Jede Parallele zur Abszisse repräsentiert ein bestimmtes Φ und schneidet die Figur in zwei Punkten. Die Abszissen dieser beiden Punkte

geben dann die Winkel ψ an, zwischen denen die Werte für s nach Gleichung (34) zu errechnen sind. Wir suchen nun einen solchen Wert für Φ , für den der Röntgenstrahl bereits in das Präparat eindringen muß und brauchen ihn zu diesem Zweck nur kleiner als $\Phi_0 = 0,0123$ zu wählen. Wir entnehmen unter dieser Berücksichtigung der Kurve drei Φ -Werte, und zwar:

$$\Phi_1^* = - 0,0048$$

$$\Phi_2^* = - 0,0153$$

$$\Phi_3^* = - 0,0243$$

und lesen für die zugehörigen ψ aus den Abszissen die Einschränkungen ab:

$$\begin{aligned} 0,007 &\leq \psi_1 \leq 0,011 \\ 0,009 &\leq \psi_2 \leq 0,013 \\ 0,011 &\leq \psi_3 \leq 0,0143. \end{aligned}$$

Stellen wir s als Funktion der erlaubten Winkel ψ für die drei Φ^* graphisch dar, so erhalten wir Fig. 12, aus welcher wir sehen, daß der kleinste Wert für s immer an einem Ende der Kurven liegt, und zwar für Φ_1^* und Φ_2^*

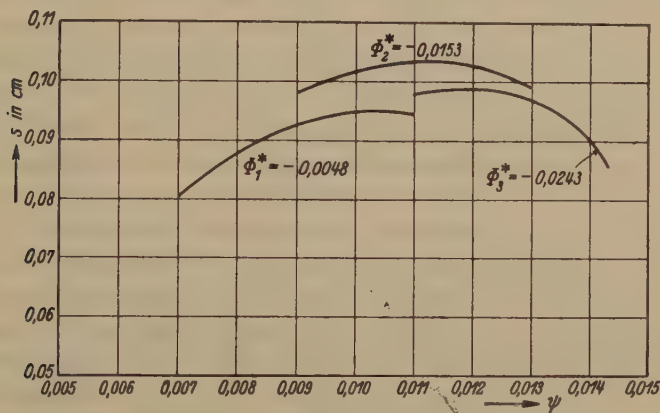


Fig. 12.

links und für Φ_3^* rechts. Die Kurven haben auch ein Maximum, das wir leicht durch Differentiation der Gleichung für s nach ψ erhalten können und dessen Gleichung wir nur der Vollständigkeit halber angeben wollen.

$$\frac{d(f-d\psi)}{\sqrt{e^2 - (f-d\psi)^2}} - \frac{R^2(\Phi^* + \psi)}{\sqrt{e^2 - R^2(\Phi^* + \psi)^2}} - \frac{1 - \cos 2\vartheta}{\sin 2\vartheta} (R - d) = 0. \quad (35)$$

Hat man also für einen Glanzwinkel aus dem Diagramm ein $\Phi^* \leq \Phi_0$ ermittelt, so wird man bei der Bestimmung der Eindringtiefe folgendermaßen vorgehen: Entweder man rechnet aus den Gleichungen (24) und (31) für Φ^* die zugehörigen Winkel ψ oder man ermittelt diese nach dem oben angewendeten konstruktiven Verfahren. Mit den so erhaltenen ψ errechnet man nach Gleichung (34) die entsprechenden s . Der kleinere dieser beiden Werte für s ist dann nach unserer Definition die Eindringtiefe.

Es bedarf wohl keiner weiteren Erwähnung, daß diese Methode der Bestimmung der Eindringtiefe nur bei vollständig störungsfreien Kristallgittern und genügend großer Teilchengröße durchzuführen ist.

IV. Gang der praktischen Auswertung.

Es sollen nun kurz die in den vorigen Abschnitten gewonnenen Erkenntnisse zusammengefaßt und daraus die für die praktische Auswertung sich ergebenden Nutzenanwendungen gezogen werden. Wir hatten mit Gleichung (9) durch Einsetzen des Wertes aus Gleichung (21) eine Formel gewonnen, die es gestattet, den wahren Glanzwinkel θ unabhängig von der Absorption im Präparat aus dem bei der Ausmessung der Außenkanten erhaltenen Winkel θ_1 und den Dimensionen der Kamera zu berechnen. Für die praktische Auswertung haftet dieser Formel beim ersten Anblick der Mangel an, daß sie es nicht ermöglicht, θ explizit auszudrücken. Nun beträgt aber die Differenz $\theta_1 - \theta$ höchstens einige wenige Bogengrade, z. B. für das durchgerechnete Beispiel maximal 2° . Aus Fig. 5 läßt sich aber für diese 2° aus dem steilsten Teil der Kurve in Bogenmaß gemessen eine Differenz in den Φ -Werten von 0,00015 ablesen, was ungefähr 0,5 Bogenminuten entspricht.

Man wird demnach bei der Auswertung eine Debye-Scherrer-Aufnahme aus den Außenkanten so vorgehen. Angenommen, wir haben für bestimmte Kamera-, Präparat- und Röhrendimensionen aus einer Aufnahme die Winkel θ_1 ermittelt. Diese setzen wir in Formel (21) an Stelle der θ ein und errechnen aus Gleichung (9) ein θ' , welches naturgemäß dem wahren Glanzwinkel θ näher liegen muß als θ_1 . Das so erhaltene θ' setzen wir wieder in (21) ein und erhalten so mittels (9) ein θ'' , das wieder näher an θ liegt als θ' . Mit diesem θ'' kann man wieder so vorgehen und kann das Verfahren so lange fortsetzen, bis die gewünschte Genauigkeit erreicht ist. Meist kann man sich schon mit einem Schritt zufrieden geben, da eine weitere Steigerung der Genauigkeit meist schon im Bereich der Meßgenauigkeit der Interferenzlinien liegen wird.

Noch einfacher als rechnerisch kann man auf graphischem Wege zum Ziel gelangen. Man zeichnet in größerem Maßstab Φ als Funktion von θ nach Gleichung (21) und liest aus dieser Kurve für die aus dem Diagramm erhaltenen θ_1 die Φ ab. Mit diesen Werten errechnet man dann nach Gleichung (9) die θ' , für welche man wieder aus der Kurve die zugehörigen Φ ermittelt. Aus diesen lassen sich wieder die θ'' bestimmen usw. Meist ist wieder nach dem ersten Schritt eine genügende Genauigkeit erreicht.

Die Distanz der Innenkanten zweier entsprechender Debye-Scherrerlinien ist aber wesentlich von der Absorption der Röntgenstrahlen im Präparat abhängig. Man erhält für das Korrektionsglied

im Falle der Absorption Null die Gleichung (34) und im Falle sehr großer Absorption die Gleichung (25). Die Distanz der Innenkanten wird praktisch meist mehr der Korrektionsformel (25) entsprechen und es können aus eventuellen Abweichungen von dieser Gleichung nach der in Kapitel III entwickelten Methode Schlüsse auf die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in das Präparat gezogen werden. Die praktische Auswertung wird zweckmäßig wieder auf einem der beiden oben angegebenen Wege erfolgen.

Es soll auch noch erwähnt werden, daß sämtliche Korrekturen auch an den Liniendistanzen direkt angebracht werden können. Es sind zu diesem Zwecke die Formeln für Φ und Φ_0 nur mit $2R$ zu multiplizieren.

Wir sehen noch aus den Gleichungen (21) und (25), daß das erste Glied wesentlich von f abhängt, woraus wir folgern können, daß bei den Aufnahmen mit einer Röhre, bei der die Brennnlinie als Begrenzung des Strahlenbündels auftritt, streng auf Konstanthaltung des Fokus zu achten ist. Eine Veränderung des Fokus macht sich, wie Untersuchungen des Verfassers zeigten, empfindlich bemerkbar. So ergaben sich bei zwei Aufnahmen desselben Präparates mit einer Seemannglühkathodenröhre bei verschiedenen Stellungen des Fokuserungsansatzes für die kleinen Winkel ϑ Unterschiede von ungefähr 5 Bogenminuten. Auch Röhrenspannung und mA -Zahl sind bei zu vergleichenden Aufnahmen konstant zu halten, da eine Veränderung dieser Größen ebenfalls eine Änderung des Fokus nach sich zieht. Alle diese Fehlerquellen sind beseitigt, wenn man den Brennfleck im Vergleich zum Spalt groß wählt, so daß dann der Spalt die Begrenzung des Röntgenstrahlenbündels bildet. Da dies mit technischen abgeschmolzenen Röhren meist nicht möglich ist, ist es notwendig, beim Arbeiten mit solchen Röhren sich vorerst die genaue Kenntnis der Größe des Brennflecks zu verschaffen, was man am besten durch Anfertigung und Auswertung einer Steinsalzaufnahme erreicht. Auch wird sich öfter eine Nacheichung des Fokus empfehlen. Hält man dann mA -Zahl und Spannung konstant, dann dürften sich auch mit solchen Röhren aufgenommene Debye-Scherrerdiagramme mit den hier abgeleiteten Formeln genügend genau auswerten lassen. Die Abhängigkeit von den Dimensionen des Fokus fällt praktisch ganz weg, wenn man die Linienmitten bestimmt und die Korrektur nach Formel (27) anbringt.

V. Versuche.

Zur Überprüfung der abgeleiteten Korrektionsformeln wurde folgende Apparatur verwendet. Als Strahlenquelle diente eine Seemannglüh-

kathodenröntgenröhre mit *Cu*-Antikathode. Die Kathode dieser Röhre wurde ohne Fokussierungsansatz verwendet, so daß der Brennfleck eine für die Blendengröße genügende Ausdehnung besaß. Aus dem Strahlenkegel wurde nun durch eine horizontale Spaltblende ein Teil ausgeblendet und traf in einer Reglerschen Präzisionskamera senkrecht auf ein zylindrisches Präparat, um das als Achse ein Film zylindrisch angeordnet war. Untersucht wurde pulverisiertes natürliches Steinsalz, welches auf einem *Al*-Draht von 0,008 cm Durchmesser aufgetragen war. *Al*-Draht wurde gewählt, da die Absorption des *Al* ähnlich der von *NaCl* ist, was für die weiter unten untersuchte Linienbreite von Bedeutung ist. Besondere Sorgfalt wurde auf exakte Zentrierung des Präparates und genaues Anliegen des Films an die Kassette verwendet. Die Aufnahmedaten waren:

Länge der Brennlinie: ungefähr	1 cm
Spaltbreite:	0,001 cm
Länge der vorderen Spaltblende:	0,17 cm
Länge der rückwärtigen Spaltblende:	0,3 cm
Distanz der beiden Blenden	6 cm
Distanz Fokus—Vorderblende:	3,5 cm
Distanz Vorderblende—Präparat:	6,96 cm
Präparatdurchmesser:	0,147 \pm 0,001 cm
Radius der Debye-kamera:	2,852 \pm 0,002 cm
Filmdicke:	0,0223 cm
$\lambda_{Cu K\alpha_1}$:	1,54122 Å
$\lambda_{Cu K\alpha_2}$:	1,53736 Å
$\lambda_{Cu K\beta_1}$:	1,38887 Å
α :	5,62800 Å

Die Belichtungszeit betrug bei Verwendung einer Halbwellenapparatur 5 Stunden bei 30 mA und 35 kV_{max.} und das Resultat war eine Aufnahme mit scharf begrenzten Linien ohne Tütenstruktur. Die Distanz der Außenkanten zweier entsprechender Interferenzlinien wurde im Fraunhoferschen Mikrometer vermessen und sind diese Werte in Zentimeter aus der 2. Spalte „b_{gem.}“ der Tabelle III zu ersehen. Aus diesen errechnete sich der Winkel „ ϑ_1 “, während mittels der bekannten Gitterkonstante der Glanzwinkel „ ϑ “ ermittelt wurde. Da nach Gleichung (9) $\vartheta_1 - \vartheta = \frac{1}{2} \Phi$ ist, enthält die 5. Spalte die „ $\frac{1}{2} \Phi_{gem.}$ “, während die nach Formel (21) errechneten „ $\frac{1}{2} \Phi_{ber.}$ “ in die nächste Spalte eingetragen sind.

Tabelle III.

$(h_1 h_2 h_3)$	$b_{\text{gem.}}$	ϑ_1	ϑ	$\frac{1}{2} \Phi_{\text{gem.}}$	$\frac{1}{2} \Phi_{\text{ber.}}$	$B_{\text{gem.}}$	$B_{\text{ber.}}$
(002) β_1	3,128	15,65°	14,29°	1,36°	1,36°	0,077	0,077
(002) α_2	3,448	17,25°	15,89°	1,36°	1,36°	0,080	0,082
(022) β_1	4,350	21,76°	20,42°	1,34°	1,34°	0,084	0,083
(022) α_2	4,814	24,08°	22,78°	1,30°	1,32°	0,091	0,092
(222) α_2	5,921	29,62°	28,32°	1,30°	1,29°	0,100	0,100
(004) α_2	6,896	34,50°	33,21°	1,29°	1,26°	0,111	0,110
(024) α_2	7,795	39,00°	37,76°	1,24°	1,22°	0,121	0,118
(224) α_2	8,657	43,31°	42,13°	1,18°	1,18°	0,127	0,127
(044) α_2	10,369	51,87°	50,77°	1,10°	1,09°	0,141	0,145
(006) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (006) \\ (244) \end{matrix}} \right\} \alpha_2$	11,255	56,30°	55,24°	1,06°	1,04°	0,156	0,155
(244) α_2	12,192	60,99°	60,00°	0,99°	0,99°	0,163	0,165
(026) α_2	13,236	66,22°	65,26°	0,96°	0,94°	0,179	0,176
(266) α_2	14,473	72,40°	71,56°	0,84°	0,88°	0,188	0,193
(444) α_2	15,744	78,77°	77,91°	0,86°	0,84°	0,224	0,219
(117) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (117) \\ (155) \end{matrix}} \right\} \alpha_2$	16,153	80,81°	80,03°	0,78°	0,82°	0,235	0,241
(155) α_2	16,332	81,70°	80,89°	0,81°	0,81°		

Die Abhängigkeit der $\frac{1}{2} \Phi_{\text{ber.}}$ von ϑ wurde in Fig. 13 dargestellt und sind darin die experimentellen Werte nach der Spalte „ $\frac{1}{2} \Phi_{\text{gem.}}$ “ besonders eingezeichnet. Sowohl aus der Tabelle wie aus der Fig. 13 ist zu ersehen, daß die Übereinstimmung der theoretischen Werte mit den experimentell ermittelten als vollständig zu bezeichnen ist. Die Übereinstimmung ist bei den kleinen Winkeln ϑ naturgemäß besser, da die Meßgenauigkeit der Interferenzlinien höherer Ordnung durch die erhöhte Grundschwärzung beeinträchtigt wird und sich die meist vorhandenen, geringen Gitterstörungen in den hohen Ordnungen schon empfindlich auswirken. Nun ist aber im Bereich der großen Glanzwinkel die Emp-

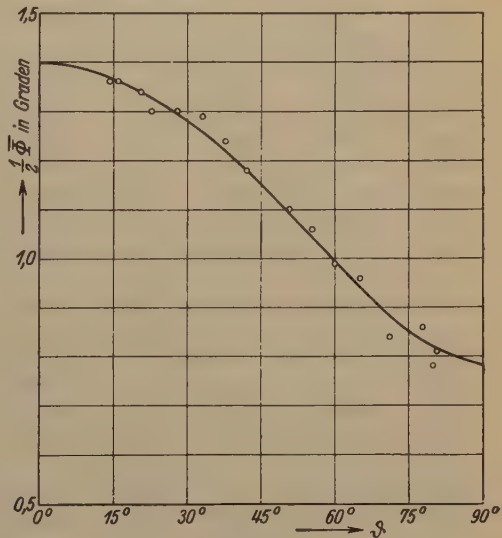


Fig. 13.

$$2\varrho = 0,147 \pm 0,001 \text{ cm}$$

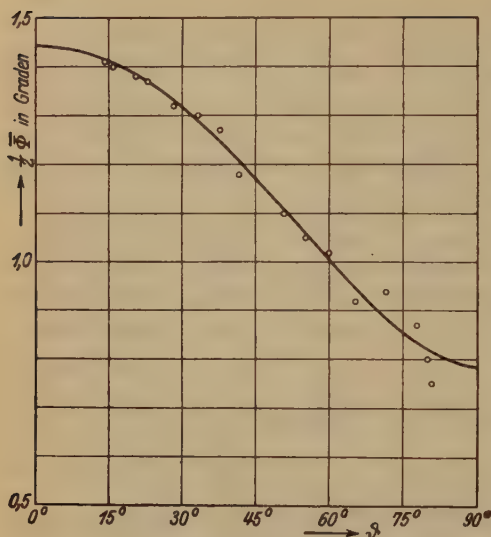


Fig. 14.

$$2\varrho = 0,165 \pm 0,001 \text{ cm}$$

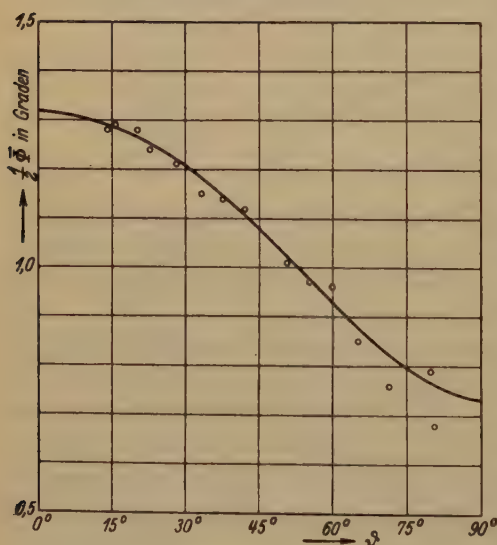


Fig. 15.

findlichkeit der $\sin \theta$ viel geringer als für kleine Glanzwinkel, so daß einem Unterschied von einigen Bogenminuten bei großen Winkeln keine besondere Bedeutung zukommt.

In den Spalten „ $B_{\text{gem.}}$ “ und „ $B_{\text{ber.}}$ “ sind ferner die gemessenen Linienbreiten mit den nach den Formeln (26) und (26a) berechneten verglichen und zeigen ebenfalls, speziell bei den kleinen Winkeln θ vollständige Übereinstimmung. Es erübrigt sich daher, auch die Formeln für die Korrektur der Innenkanten und Linienmitten nachzuprüfen, und wir können — wenigstens für die hier zugrunde gelegte Linienschwärzung — Steinsalz für Cu-Strahlung als vollkommen undurchsichtig bezeichnen.

Um die bei einer solchen Aufnahme mit Spaltblende immerhin sehr langen Belichtungszeiten zu kürzen, wurde untersucht, welchen Einfluß eine kreisförmige Lochblende auf die Lage der Interferenzlinien hat. Zur Verwendung gelangte dieselbe Apparatur wie früher, nur mit dem Unterschied, daß an Stelle der Spaltblende eine kreisförmige Lochblende eingesetzt wurde.

Es wurden zwei Debye-Scherreraufnahmen von pulverisiertem Steinsalz angefertigt und es betrug:

Der Durchmesser der vorderen Blende:	0,014 cm,
der Durchmesser der rückwärtigen Blende:	0,025 cm,
die Länge der Blende:	6 cm,
der Abstand der vorderen Blende vom Präparat:	7,26 cm,

während alle übrigen Daten unverändert blieben. Die Belichtungszeit betrug 1 Stunde bei 30 mA und 35 kV_{max}. Die folgenden zwei Tabellen IV und V geben die Auswertung der beiden Aufnahmen und die Fig. 14 und 15 zeigen wieder die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, womit auch experimentell erwiesen erscheint, daß Strahlen, die außerhalb der Horizontalebene verlaufen, zur Verbreiterung der Linien keinen meßbaren Beitrag liefern. Man kann daher ohne weiteres mit Lochblenden arbeiten und die gemessenen Liniendistanzen nach einer der hier abgeleiteten Formeln korrigieren.

Es soll noch erwähnt werden, daß die Diagramme gut durchexponiert sein müssen, damit die charakteristische K_{α} -Strahlung noch mit genügender Intensität zur Interferenz kommt.

Tabelle IV.

$$2\varrho = 0,147 \pm 0,001 \text{ cm}$$

$(h_1 h_2 h_3)$	$b_{\text{gem.}}$	ϑ_1	ϑ	$\frac{1}{2} \Phi_{\text{gem.}}$	$\frac{1}{2} \Phi_{\text{ber.}}$	$B_{\text{gem.}}$	$B_{\text{ber.}}$
(002) β_1	3,113	15,57°	14,29°	1,28°	1,29°	0,064	0,063
(002) α_2	3,434	17,18°	15,89°	1,29°	1,28°	0,068	0,068
(022) β_1	4,337	21,70°	20,42°	1,28°	1,27°	0,070	0,069
(022) α_2	4,804	24,03°	22,78°	1,24°	1,25°	0,078	0,078
(222) α_2	5,902	29,52°	28,32°	1,21°	1,22°	0,087	0,088
(004) α_2	6,868	34,36°	33,21°	1,15°	1,18°	0,094	0,096
(024) α_2	7,776	38,90°	37,76°	1,14°	1,14°	0,107	0,106
(224) α_2	8,646	43,25°	42,13°	1,12°	1,10°	0,114	0,115
(044) α_2	10,351	51,78°	50,77°	1,01°	1,02°	0,130	0,133
(006) α_2	11,237	56,21°	55,24°	0,97°	0,97°	0,144	0,143
(026) α_2	12,186	60,96°	60,00°	0,96°	0,93°	0,155	0,153
(226) α_2	13,215	66,41°	65,26°	0,85°	0,88°	0,163	0,166
(444) α_2	14,457	72,32°	71,56°	0,76°	0,82°	0,179	0,182
(117) α_2	15,736	78,72°	77,91°	0,81°	0,79°	0,199	0,198
(046) α_1	16,155	80,82°	80,03°	0,79°	0,77°	0,225	0,231
(046) α_2	16,306	81,57°	80,89°	0,68°	0,77°		

Tabelle V.
 $2\varrho = 0,165 \pm 0,001 \text{ cm}$

$(h_1 \ h_2 \ h_3)$	$b_{\text{gem.}}$	ϑ_1	ϑ	$\frac{1}{2} \Phi_{\text{gem.}}$	$\frac{1}{2} \Phi_{\text{ber.}}$	$B_{\text{gem.}}$	$B_{\text{ber.}}$
(002) β_1	3,138	15,70°	14,29°	1,41°	1,41°	0,064	0,064
(002) α_2	3,456	17,29°	15,89°	1,40°	1,41°	0,068	0,069
(022) β_1	4,358	21,80°	20,42°	1,38°	1,38°	0,072	0,071
(022) α_2	4,828	24,15°	22,78°	1,37°	1,37°	0,080	0,080
(222) α_2	5,925	29,64°	28,32°	1,32°	1,33°	0,088	0,090
(004) α_2	6,899	34,51°	33,21°	1,30°	1,29°	0,101	0,100
(024) α_2	7,802	39,03°	37,76°	1,27°	1,25°	0,112	0,110
(224) α_2	8,658	43,31°	42,13°	1,18°	1,20°	0,118	0,121
(044) α_2	10,368	51,87°	50,77°	1,10°	1,11°	0,137	0,140
(006) α_2	11,253	56,29°	55,24°	1,05°	1,06°	0,151	0,151
(026) α_2	12,197	61,02°	60,00°	1,02°	1,01°	0,164	0,163
(226) α_2	13,230	66,18°	65,26°	0,92°	0,95°	0,171	0,175
(444) α_2	14,493	72,50°	71,56°	0,94°	0,88°	0,198	0,193
(117) α_2	15,750	78,78°	77,91°	0,87°	0,84°	0,223	0,218
(046) α_1	16,157	80,73°	80,03°	0,80°	0,82°	} 0,233	0,242
(046) α_2	16,320	81,64°	80,89°	0,75°	0,82°		

Zusammenfassung.

In den beiden ersten Abschnitten dieser Arbeit werden unter Voraussetzung der Verwendung einer horizontalen Spaltblende exakte Korrekturformeln für die Außen- und Innenkanten der Debye-Scherrerlinien abgeleitet, aus welchen Gleichungen sich auf einfache Weise die Linienbreite und daraus eine Korrekturformel für die Linienmitte (Gleichung(27)) errechnen ließ. Es wird gezeigt, daß die Korrekturformel für die Außenkanten — definiert durch Gleichung (21) — unabhängig von der Absorption der Röntgenstrahlen im Präparat Gültigkeit besitzt, während die Korrektur, die an den Innenkanten anzubringen ist, wesentlich von der Absorption abhängt. Demnach sind die Formeln für die Innenkantenkorrektur für den Fall sehr großer Absorption (Gleichung (25)) und für die Absorption Null (Gleichung (31)) berechnet. Da bei Elementen niedriger Atomzahl oder bei Verwendung härterer Strahlung meist weder der eine noch der andere Fall erfüllt sein wird, wird in Abschnitt III für eine Abweichung, die zwischen den beiden Extremen liegt, eine Methode entwickelt, die aus der Ausmessung der Innenkanten der Interferenzlinien auf den kürzesten Weg schließen läßt, den der Röntgenstrahl zufolge dieser Abweichung im Präparat zurücklegen muß.

Diesen Weg, der natürlich auch von der Strahlungsintensität und Belichtungszeit abhängt, nannten wir Eindringtiefe.

Es wird theoretisch bewiesen, daß zur Zeichnung der Außen- bzw. Innenkanten der äußerste Punkt des Spaltes verantwortlich ist, der bezüglich der durch Präparatmitte und Spaltmitte gezogenen Achse auf der entgegengesetzten bzw. derselben Seite liegt wie die Interferenzlinie. Ferner wird gezeigt, daß einer Vergrößerung des Präparatdurchmessers auch eine Zunahme der an den Außenkanten anzubringenden Korrektur entspricht. Diese Abhängigkeit erweist sich in erster Annäherung als linear. Da auch der Verlauf der Kurven, die die Abhängigkeit der Außenkantenkorrektur vom Glanzwinkel angeben, vollständig mit dem Verlauf der Kurven in Fig. 1 übereinstimmt, scheint erwiesen zu sein, daß die von Regler gefundenen Abweichungen tatsächlich durch die Divergenz der Primärstrahlung bedingt sind.

Ein besonderer Abschnitt wird dem Gang der praktischen Auswertung nach den hier abgeleiteten Formeln gewidmet, worin auch auf die Bedeutung der genauen Kenntnis der Kamera- bzw. Fokusdimensionen hingewiesen wird. Die Korrekturformeln, sowie die Formeln für die Linienbreite werden durch experimentelle Untersuchungen bestätigt und es wird auf experimentellem Wege gezeigt, daß Primärstrahlen, die außerhalb der Horizontalebene verlaufen, keine meßbare Verbreiterung der Debye-Scherrerlinien hervorrufen, so daß die Formeln auch für Aufnahmen mit einer Lochblende gelten.

Die Untersuchungen wurden in der Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen in Wien ausgeführt. Herrn Dr. F. Regler sei auch an dieser Stelle für seine wertvollen Anregungen und die Förderung der Arbeit herzlichst gedankt.

Eingegangen den 17. Mai 1932.

Die Kristallstruktur von Bleichlorid, $PbCl_2$.

Von

H. Brækken in Trondheim.

(Mit 2 Textfiguren.)

Der Verf. hat früher mit Herrn L. Harang gemeinsam eine Bestimmung der Struktur von $PbCl_2$ versucht¹⁾. Die Raumgruppe wurde zu V_h^{16} bestimmt. Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle; die Pb -Atome besetzen eine, die Cl -Atome 2 vierzählige Lagen in den Spiegelebenen. Die Festlegung der 6 Parameter gelang nicht.

Der Verf. hat diese Untersuchung wieder aufgenommen. Es sind neue Drehaufnahmen und Goniometeraufnahmen um die wichtigsten kristallographischen Richtungen hergestellt worden.

Die Ergebnisse der Schichtlinienmessungen sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Drehachse	Identitätsperiode	
	Beobachtet	Berechnet
[400]	4,53 Å	
[010]	7,60 „	
[001]	9,06 „	
[110]	8,82 „	8,83 Å
[101]	10,10 „	10,10 „
[011]	11,78 „	11,82 „
[021]	17,63 „	17,70 „

Eine Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten ergab:

$$a = 4,525 \pm 0,002 \text{ Å}$$

$$b = 7,608 \pm 0,002 \text{ Å}$$

$$c = 9,030 \pm 0,002 \text{ Å}.$$

Durch Auswertung der Drehaufnahmen und Goniometeraufnahmen konnten die früher gemachten Angaben über Raumgruppe und Atompositionen bestätigt werden.

1) Z. Krist. 68, 123. 1928.

In der Drehaufnahme um $[100]$ haben die Reflexe der nullten und der zweiten Schichtlinie genau dieselben Intensitätsverhältnisse d. h. $J(0kl) = J(2kl)$. Die Struktur ist somit in dieser Richtung parameterfrei, oder hat Parameterwerte $\sim 0, \frac{n}{4}$. In V_h^{16} bedeutet dies, daß sämtliche Atome in den Spiegelebenen liegen. Pb besetzt eine und Cl zwei vierzählige Lagen:

$$\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4} + u, v\right) \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4} - u, \bar{v}\right) \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{2} - v\right) \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4} - u, v + \frac{1}{2}\right).$$

Die Drehaufnahme um $[010]$ zeigt daß $J(h0l) = J(h2l)$ und $J(h1l) = J(h3l)$. Ein wesentlicher Teil der Struktur muß somit auch in dieser Richtung genau oder angenähert parameterfrei sein, oder Parameterwerte ~ 0 oder $\frac{n}{4}$ haben. Die Drehaufnahme um $[010]$ enthält fast ausschließlich Reflexe (hkl) mit $(h+l) = 2i$; d. h. die Fläche (010) ist angenähert zentriert, jedenfalls für die Pb -Atome. Eine Drehaufnahme um $[101]$ bestätigt dies, indem die erste und dritte Schichtlinie sehr schwach sind. Die Intensität derselben nimmt indessen relativ nach außen zu. Die Pb -Atome können somit wahrscheinlich nicht genau zentriert sein.

Die übrigen Drehaufnahmen zeigen keine besonders auffallenden Intensitätsverhältnisse.

Bestimmung der Pb -Parameter.

Die Flächenzentrierung gibt sofort $u_{Pb} \sim 0$.

Um den zweiten Parameter festzulegen betrachten wir die Intensitätsverhältnisse einiger Reflexe $(0kl)$. Tabelle II enthält einige ausgewählte Reflexe einer Goniometeraufnahme um $[100]$ (Aequator).

Tabelle II.

$(0kl)$	$k=0$	1	2	3	4	5	6	7	8
$l=6$	st	s	st	ss	ss	sss	s	ss	m
7	—	sss	sss	0	sss	0	ss	s	
8	sss	st	0	st	sss	st	sss	m	
9	—	sss	sss	sss	ss	0	ss		
10	m	ss	st	ss	m				

Diese Intensitätsverhältnisse deuten auf einen Parameterwert $v_{Pb} \sim 0,094$. Mit den so gefundenen Parametern können die Bleiatome allein schon die beobachteten Intensitäten in großen Zügen korrekt wiedergeben.

Bestimmung der *Cl*-Parameter.

Bei dem relativ geringen Streuvermögen der *Cl*-Atome ist eine direkte Festlegung ihrer Positionen schwer möglich. Die Basis enthält 8 *Cl*-Atome; auf jede Spiegelebene kommen somit 4 *Cl*. Die Summe der Ionenradien von *Pb* und *Cl* ist $3,13\text{\AA}^1$). Wenn wir annehmen, daß

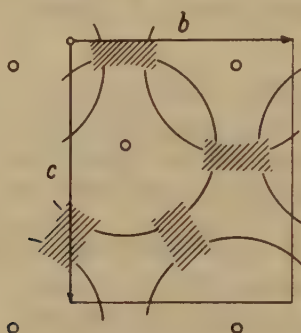


Fig. 1.

der Abstand *Pb* — *Cl* nicht viel kleiner als die Radiensumme ist, gibt es tatsächlich nur ziemlich eng begrenzte Bereiche, um die *Cl*-Atome unterzubringen. In Fig. 1 sind diese Bereiche durch Schraffur angedeutet. Die Parameterwerte der Atome werden etwa innerhalb folgender Grenzen zu suchen sein.

$$u_1 \sim 0,4 - 0,6$$

$$u_2 \sim 0,15 - 0,35$$

$$v_1 \sim 0 - 0,1$$

$$v_2 \sim 0,65 - 0,85$$

Um diese Parameterwerte genauer zu bestimmen, betrachten wir die Reflexe (*0k0*) und (*00l*). Bei dem hohen spezifischen Gewicht des Bleichlorids dürfen wir damit rechnen, daß die Reflexion der verwendeten *Cu*- und *Zn*-Strahlung in einer dünnen Oberflächenschicht stattfindet. Während der Aufnahme waren die kleinen prismatischen Kristalle vom Primärstrahl ganz umgeben. Bei einem gewissen Reflexionswinkel wird dann der Winkelbereich, innerhalb dessen Reflexion stattfindet, zu $\sin \varphi$ proportional sein. Die beobachteten Intensitäten wurden deshalb nach folgender Formel reduziert:

$$F \sim J \cdot \frac{\cos \varphi}{1 + \cos^2 2\varphi}.$$

Tabelle III enthält die geschätzten relativen Intensitäten und die daraus ermittelten relativen *F*-Werte.

1) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII.

Tabelle III.

Strahlung	$(h\ k\ l)$	Beobachtete		Berechnete F -Werte
		Intensität	F -Werte	
$Zn\ K_\alpha$	002	25	47	54
	004	100	100	100
	006	75	93	93
	008	~ 4	20	16
	00,10	25	50	72
	00,12	50	42	60
$Cu\ K_\alpha$	020	100	100	100
	040	70	86	85
	060	30	64	73
	080	30	64	63
	0,10,0	30	101	74

Die beste Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten F -Werten wurde mit folgenden Parameterwerten erhalten.

$$Pb: \begin{matrix} u = 0,004 \\ v = 0,095 \end{matrix} \quad Cl: \begin{matrix} u_1 = 0,40 \\ v_1 = 0,07 \end{matrix} \quad \begin{matrix} u_2 = 0,30 \\ v_2 = 0,67. \end{matrix}$$

Die mit diesen Atompositionen berechneten F -Werte sind in der letzten Kolonne von Tabelle III enthalten. Die Bestimmung der Cl -Parameter kann natürlich in diesem Falle keine hohe Genauigkeit beanspruchen. Um die Richtigkeit der gefundenen Parameterwerte zu prüfen, wurden die Intensitäten einer Pulveraufnahme und einiger in den Goniometeraufnahmen beobachteter Reflexe berechnet, und zwar im großen ganzen mit befriedigender Übereinstimmung. Tabelle IV enthält die Berechnung der Pulveraufnahme ($Cr\ K_\alpha$ -Strahlung).

Tabelle IV.

$(h\ k\ l)$	Beobachtete Intensität	Berechnete Intensität	$(h\ k\ l)$	Beobachtete Intensität	Berechnete Intensität
011	0	0	031	0	2
002	s	18	122	0	0
101	s	28	023	0	0
012	st	70	113	s	5
020	m	40	200	st	29
111	sst	100	004		
021	0	0	032	m	26
112	0	6	014	0	8
120	m	17	131	st	28
022			123	st	39
013	0	2	211	0	0
121	st	30	200	0	3
103	st	41	132	s. s. ?	0

Fig. 2 zeigt Ausschnitte der Struktur von verschiedenen Richtungen aus gesehen. Jedes Pb -Atom ist von 9 Cl -Atomen umgeben, die eine Art Doppeloktaeder bilden, indem zwei etwas verzerrte Oktaeder eine Seitenfläche gemeinsam haben. In dieser Fläche sitzt das Pb -Atom.

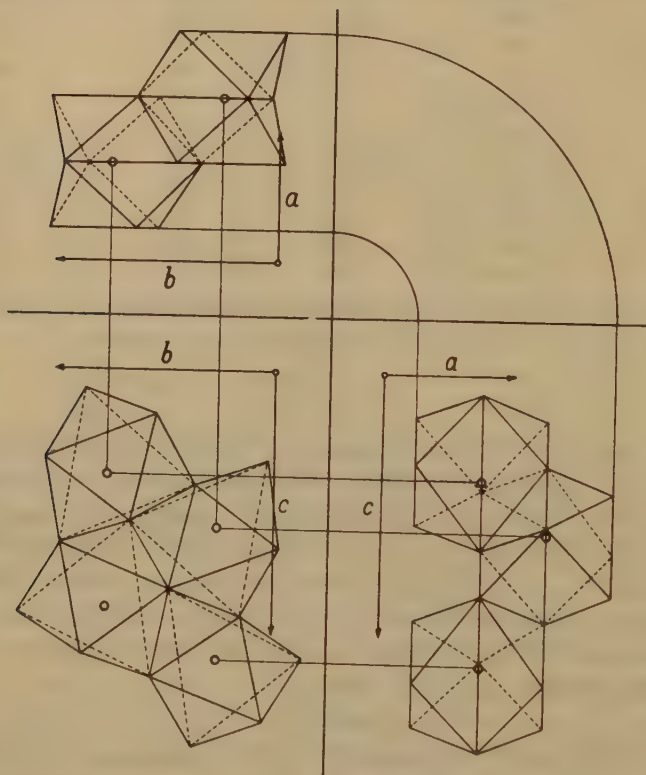


Fig. 2.

Die Atomabstände zeigen erhebliche Unterschiede

$$Cl - Cl = 3,4 - 4,1 \text{ \AA}$$

$$Pb - Cl = 2,8 - 3,5 \text{ \AA}.$$

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung über $PbFCl$ teilen Niewenkamp und Bijvoet¹⁾ mit, daß sie das mit $PbCl_2$ isomorphe $PbBr_2$ untersucht haben. Ihre Ergebnisse stimmen mit den unsrigen sehr nahe überein.

Eingegangen den 24. Mai 1932.

1) Z. Krist. 81, 469. 1932.

Mitteilung aus dem Mineralogischen Institut der Universität Freiburg i. Br. Nr. 90.

Über parakristallines und kristallines Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphtylamin.

Von

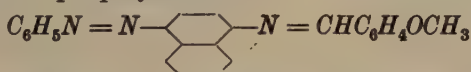
Friedrich Rinne in Freiburg i. Br.

(Mit 14 Textfiguren.)

Entstehung der parakristallinen und kristallinen Modifikationen aus Schmelze und Lösung. Polarisationsoptik im Vergleich zur Röntgenoptik. Mimesie-Isomerie der kristallinen Phasen. Unterkühlungshärtung, Umstehen und Gefügeregelung der parakristallinen Modifikation. Genetische Verwandtschaft künstlicher und organischer Parakristalle.

I. Einleitung.

Dank vor allem der planmäßigen Forschertätigkeit von D. Vorländer¹⁾ ist eine beträchtlich große Zahl von Stoffen bekannt geworden, die aus ihrer isotropen Schmelze sprungweise in den flüssig parakristallinen Zustand übergehen und in ihm bei Unterkühlung unter gleichzeitiger Verfestigung zu harzartigem Material verbleiben²⁾. Herr Kollege Vorländer hatte die Güte, mir eine Probe des zu dieser Gruppe gehörigen Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphtylamin



für ein näheres Studium zu überlassen. Frühere³⁾ und auf Grund mannigfaltiger Versuche von mir gewonnene neue Erfahrungen an der in Rede stehenden Substanz lassen sich, wie im folgenden gezeigt werden soll, für allgemeine naturkundliche Erwägungen, insbesondere über die Beziehungen zwischen anorganischer und organischer Materie, verwerten.

1) D. Vorländer, Chem. Krist. d. Flüssigkeiten, 1924. Ferner: Physikal. Z. 31, 428, 1930. Vgl. auch O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen, 1918, 394.

2) In Ansehung der beträchtlichen Konsistenz solcher, in großer chemischer Mannigfaltigkeit herstellbarer Stoffe und aus manchen anderen Gründen (Naturwiss. 1925, 690 u. Cbl. Min. (A) 1931, 337) zieht Verf. dem Namen »Flüssige Kristalle« die Bezeichnung »Parakristalle« vor. Damit werden die Gebilde »an die Seite« der mit ihnen feinbaulich nicht identen, aber verwandten Kristalle gestellt.

3) D. Vorländer, Z. angew. Ch. 43, 13. 1930. G. Kreiss, Diss. Halle 1925. Ch. Kuhrmann, Diss. Halle 1926.

II. Überblick der Erstarrung einer Schmelze des Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphthylamin.

Das Ausgangsmaterial für die in Rede stehende Untersuchung lag als ein bei Betrachtung mit bloßem Auge kräftig ziegelroter, feiner Kristallfilz vor. Durch Erhitzen wandelt er sich (nach Vorländer bei 150° C) ohne den parakristallinen Zustand zu durchlaufen (also monotrop) in eine isotrope Schmelze um. Sie bildet im Falle der Entstehung aus einzeln liegenden kleinen Kristallhäufchen stark gewölbte, tief pyroprote Tropfen, die sich durch Drücken auf ein sie überlagerndes Deckglas leicht zu einer einheitlichen, zarten, blutroten, in dünnsten Lagen gelbroten Schicht vereinigen lassen. Beim Erkalten dieser isotropen Schmelze entsteht (nach Vorländer bei 110° C) die parakristalline Modifikation in Form eines sich über das Präparat ausbreitenden, hellrötlichen, griesligen und daher die Durchsicht etwas verringernden Schleiers. Bei schneller Abkühlung, etwa durch Eintauchen der zwischen 2 Deckgläschen befindlichen isotropen Schmelze oder der soeben eingetretenen parakristallinen Phase in kaltes Wasser, auch durch Auflegen des Präparates auf eine kühle Metallplatte, bleibt die Substanz im parakristallinen Zustand bestehen. Man findet sie in dieser Art öfter noch tagelang vor, was neben der Beobachtbarkeit bei Zimmertemperatur ein für das Studium der Parakristallinität höchst förderlicher Umstand ist. Kühlt man hingegen die parakristalline Substanz langsam ab, etwa auf einem gläsernen Objektträger unter Deckglas frei in der Luft, so erscheinen, wie schon mit bloßem Auge deutlich zu sehen ist, im roten parakristallinen Untergrunde (oft auch schon in der isotropen Schmelze) hier und da kleine, sich auf Kosten ihrer Umgebung mehr und mehr vergrößernde, gelbe, auch gelblichgrüne oder rötliche Sterne einer Kristallart α . Sie bildet sich in Form von derbstrahligen Sphärolithen mit zackigem oder büscheligem Rande aus. Zufolge der räumlichen Enge zwischen Objektträger und Deckglas wachsen sie nicht zu Kugeln, vielmehr lediglich flächenhaft. Man kann es durch Eintauchen des Präparates in kochendes Wasser oder durch sanftes Erwärmen über einem Mikrobrenner leicht dahin bringen, daß der Vorgang Parakristall \rightarrow α -Kristall das ganze Präparat durchmißt, letzteres also schließlich nur aus den erwähnten Sphärolithen besteht, die dann bis etwa $\frac{1}{2}$ cm Durchmesser erreichen können (Fig. 1, S. 229). Nach Belieben läßt sich auch durch schleuniges Abkühlen nach der Entstehung einer Anzahl von Sphärolithen der Rest parakristallin unterkühlen, so daß nun ein sehr hübsches Gefügebild nach Art eines Sphärolithporphyrs mit gelben Einsprenglingen in gelbroter Grundmasse vorliegt.

Unterbricht man hingegen den langsamen Abkühlungsvorgang nicht, so schließt sich der Ausscheidung der erwähnten großen α -Sphärolithe beim Unterschreiten des Wärmegrades von etwa 75° C die Bildung einer zweiten kristallinen Ausbildungsart (β) an. Die α -Kristalle wachsen dann nicht mehr weiter und werden andererseits auch nicht aufgezehrt. Vielmehr bildet die β -Art um die erste sphärolithische Ausscheidung als Fortwachsung einen büschelig zartfaserigen, dunklen Saum. Gleichzeitig entstehen zahlreiche, isolierte, feinstrahlige β -Sphärolithe im parakristallinen Untergrunde (Fig. 2, S. 229). Es ist ein leichtes, z. B. beim Eintauchen des Präparates in Wasser von etwa 60°, das ganze restliche Feld aus dem parakristallinen Zustande in die β -Kristallart umzuwandeln. Es liegt dann formell vergleichsweise ein Sphärolithporphyr in kleinsphärolithischer Grundmasse vor. Andererseits gelingt es wiederum auch, einen parakristallinen Rest zu bewahren.



Fig. 1.

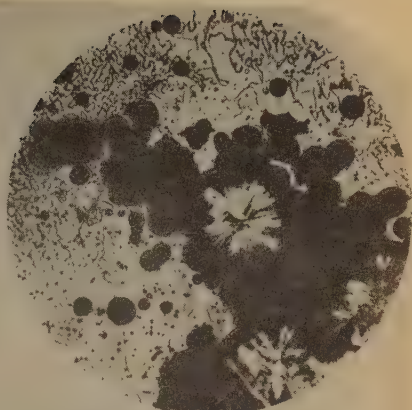


Fig. 2.

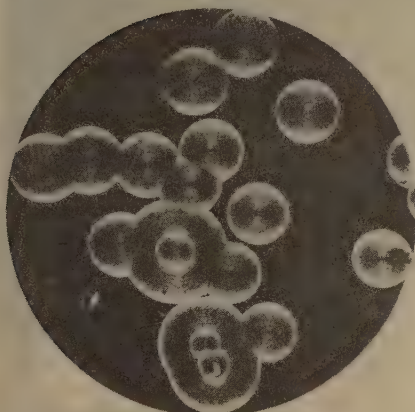


Fig. 3.

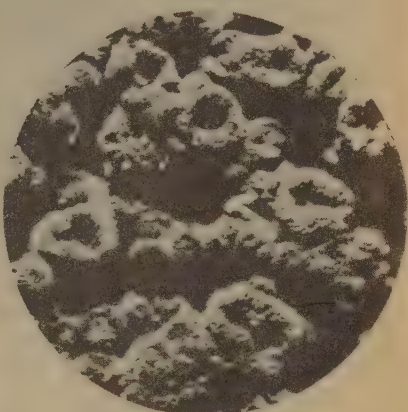


Fig. 4.



Fig. 5.

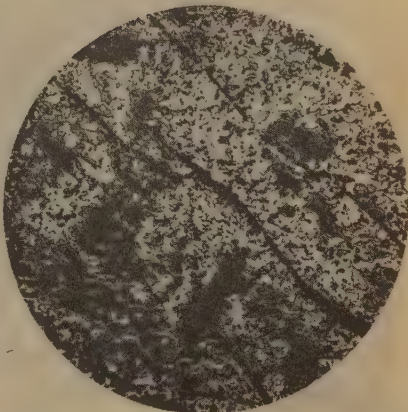


Fig. 6.

Fig. 1. Aufteilung des Präparates lediglich in α -Kristalle. 1:50. — Fig. 2. α -Sphärolithe und β -Sphärolithe in parakristalliner Grundmasse. 1:110. — Fig. 3. Kontaktlinienformen zwischen β -Sphärolithen. 1:110. — Fig. 4. Kraterartige β -Kristallisation. 1:60. — Fig. 5. Periodischer Wechsel der Ausscheidungsfolge, im vorliegenden Falle erst β -Sphärolithe, weiterhin α -Sphärolithe als Saum um α -Sphärolithe. Rest: parakristalline Grundmasse. 1:110. — Fig. 6. Absorptionsverschiedenheiten der Parakristalle je nach ihrer Lage im Präparat. Umstehen der parakristallinen Modifikation (S. 228). 1:110.

Taucht man die isotrope Schmelze oder die soeben erst gebildete parakristalline Phase schnell in Wasser von 60°, so entsteht in völligem Gegensatz zu Fig. 1 lediglich die β -Art in Form aneinandergedrängter kleiner Sphärolithe. Bei solchem Aneinandergrenzen lassen die in Rede stehenden β -Sphärolithe in ausgezeichnete Weise das Popoffsche Gesetz der Kontaktlinienform von Sphärolithen erkennen (Fig. 3, S. 229)¹⁾, das sich im übrigen natürlich auch bei den großen α -Sphärolithen z. B. der Fig. 1 geltend macht.

Bei unbedeckten Präparaten, die an der Luft, in Wasser oder in Öl bei Temperaturen von etwa 60° erstarren, kommt es in der noch beweglichen parakristallinen Schmelze zu einer besonderen Entwicklungsform der β -Kristallart. Es entstehen nämlich dann dunkle Kügelchen, die zunächst von der strömenden Schmelze mitgenommen werden. Nach ihrer örtlichen Festlegung saugen sie die umgebende Flüssigkeit gewissermaßen auf, bringen sie zur Kristallisation und bilden auf diese Weise kleine, im reflektierten Licht kräftig rote »Krater«, die aus ihrer flachen Umgebung emporwachsen (Fig. 4, S. 229). Sie machen dann öfter in ihrer Gesamtheit förmlich den Eindruck einer Mondlandschaft. Die oberen Umrisse der »Kraterwände« sind bei isolierten Bildungen rundlich, beim seitlichen Aneinanderstoßen der »Schlote« gelegentlich regelmäßig sechseckig, etwa wie Bienenwaben oder wie die Oberfläche der Koralle *Favosites gotlandica*. Auch bemerkt man gelegentlich einen, höchst zierlich konzentrisch heller und dunkler gefärbten »Kraterrand«. Bei geeigneten Wärmeverhältnissen kann sich die α -Kristallart am Aufbau dieser Gebilde beteiligen.

Je nach den Abkühlungsbedingungen gelangt man also zu recht verschiedenen Erstarrungsprodukten, wobei noch die Möglichkeit besteht, durch sich wiederholendes Aufsteigen- und Absinkenlassen der Temperatur die Abscheidungen in beliebiger häufiger periodischer Wiederholung zu wechseln, so lange der parakristalline Restvorrat reicht (Fig. 5, S. 229). Es ergibt das bei der ausgezeichneten experimentellen Fügsamkeit der Substanz Gelegenheit zu mannigfachen, lehrhaften und dabei schon durch die herrschende Farbenpracht sehr anziehenden Demonstrationen im Mikroskop bzw. Projektionsapparat.

Ein und dasselbe Präparat kann, sofern man eine Überhitzung und damit die Zersetzung der Substanz vermeidet, viele Male für die ganze Versuchsreihe bei steigender und fallender Temperatur benutzt werden. Haben sich dunkle Zersetzungserzeugnisse gebildet, so werden sie oft beim Umschmelzen des Präparates an der Front der Parakristallisation streifenförmig vorangeschoben, wodurch sich die in feinbaulicher Ordnung begriffene Materie, evtl. in rhythmischer Zonenfolge, reinigt.

III. Nähere Angaben über die drei feinbaulich geordneten Ausbildungsarten des Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphthylamin.

a) Parakristalline Ausbildung.

Der Übergang isotrope Schmelze \rightarrow Parakristall beim Abkühlen eines Präparats unter Deckglas auf 110° C führt zunächst, d. h. bei verhältnismäßig hohem Wärmegrad, zu einem Material von noch beträchtlich großer Fließbarkeit, was bei Betrachtungen unter dem

1) B. Popoff, Tschermaks. Mitt. 23, 153. 1904.

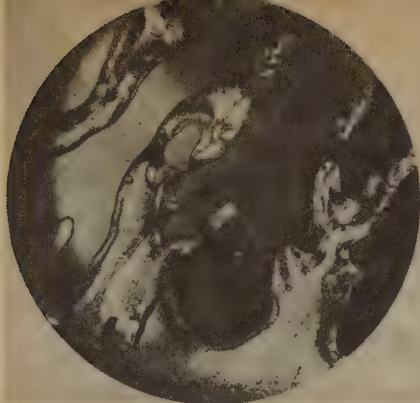


Fig. 7.

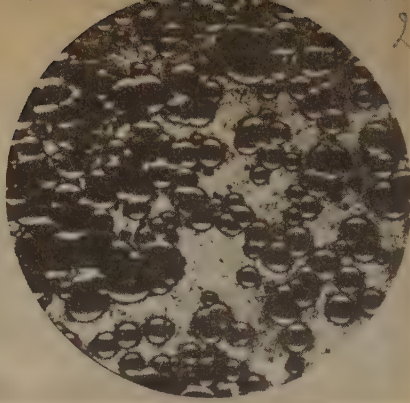


Fig. 9.

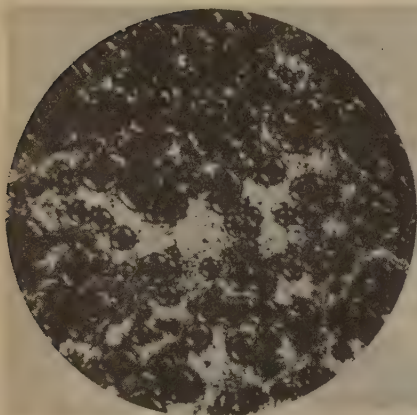


Fig. 10.

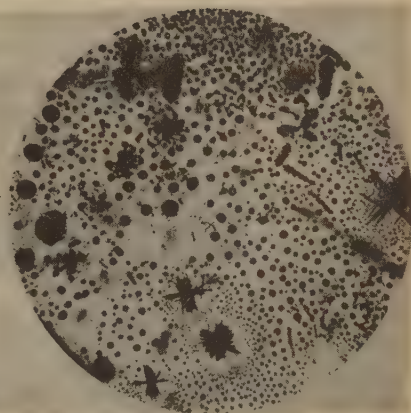


Fig. 12.

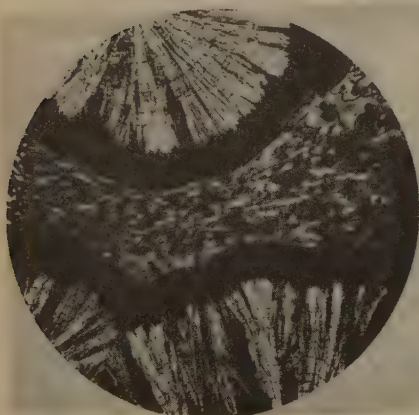


Fig. 13.



Fig. 14.

Fig. 7. Parakristalline Modifikation. Undulöse Auslöschung. 1:110. — Fig. 9. β -Sphärolithe bei Betrachtung mit dem Polarisator. 1:110. — Fig. 10. β -Sphärolithe bei Betrachtung zwischen + N. 1:110. — Fig. 12. Aus kalter Acetonlösung ausgeschiedene parakristalline Modifikation. 1:110. — Fig. 13. Erstarrte Fluidaltextur der im Fluß deformierten parakristallinen Modifikation. Oben und unten α -Sphärolithe mit dunklem β -Saum. 1:110. Fig. 14. Strömungsbild einer abgeschreckten parakristallinen Modifikation. 1:50.

Mikroskop sehr schön an Strömungen zu erkennen ist, insbesondere wenn solche durch den Druck einer Nadel auf das Deckglas befördert werden. Die innere Beweglichkeit nimmt beim Abkühlen mehr und mehr ab. Bei Zimmertemperatur folgt das dann vorliegende Harz dem Nadeldruck auf das Deckglas des Präparates nicht mehr. Immerhin ist aber dann noch eine wachsartige Schmeidigkeit beim Ausstrichversuch festzustellen¹⁾.

Das mikroskopische Bild der im gewöhnlichen Licht gleichmäßig gelbrötlichen parakristallinen Substanz weist bei Betrachtung mit dem Polarisator eine oft sehr mannigfaltige Gliederung in farbverschiedene (gelbliche und weinrote) Felder mit lappig rundlichen, scharfen, zumeist aber durch Übergang der Färbung verwaschenen Umgrenzungen auf. Die Größe dieser mikroskopischen Farbbezirke wechselt in hohem Maße von sehr kleinen bis zu ziemlich großen Flächen (vgl. Fig. 6, S. 229). Beim Drehen des Präparates werden die weinroten Felder gelb, die gelben nur z. T. weinrot; andere gelbe Partien behalten ihre Farbart bei. Die konoskopische Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols zeigt, daß auf letzteren eine optische Achse mit positiver Doppelbrechung aussticht. Es handelt sich bei dieser wechselnden Optik also nicht um verschiedene Substanzen, sondern um Unterschiede der Schnittlagen einer und derselben Parakristallart mit dem Pleochroismusschema: o = gelb, e = weinrot. Natürlich ergeben Schnitte parallel zur optischen Achse die stärksten Absorptionsunterschiede. Die »Aufrichtung« der Teilchen im Sinne einer Stellung der optischen Achse senkrecht zur Unterlage in gewissen Bezirken wird durch möglichst geringe Präparatdicke befördert, was schon D. Vorländer vermerkt. An solchen Stellen herrscht zwischen gekreuzten Nicols durch Zwischenlagerung anders orientierter Teilchen eine nur verschwommene Dunkelheit. Bei ein wenig schiefer Lage der optischen Achse, also bei besonders schwacher Doppelbrechung, tritt eine abnorme, tief moosgrüne Polarisationsfarbe auf. An Stellen stärkerer Abweichung der optischen Achse von der Normallage beobachtet man gelbe, rote, grüne, »brennende« Polarisationsfarben, oft mit undulöser Auslöschung und fleckig-flammiger Farbenverteilung, sowie mit gekrümm-

1) A. H. Krummacher (vgl. D. Vorländer, Z. angew. Ch. 43, 13. 1930) hat die Erstarrung der in Rede stehenden isotropen Schmelze und der parakristallinen Modifikation mittels eines Viskosimeters in Poisen η bestimmt (Wasser bei 20,2° C $\eta = 0,01$). Danach ist z. B. η der isotropen Schmelze bei 132,6° = 0,31, für die parakristalline Substanz gilt bei 97,7° $\eta = 1,16$. Bei 60° ist $\eta = 33$. Die Zahl wächst dann noch weit stärker an. Es wird angegeben: bei 43° $\eta = 1,8 \cdot 10^3$, bei 35,5° $\eta = 1,5 \cdot 10^4$. Während sich bei 20–30° aus der Substanz noch Fäden ziehen lassen, liegt bei 10–15° spröder Lack vor.

ten dunklen Barren; sie gehen gern von Vorsprüngen und Einbuchtungen der Luftblasen oder Sphärolithe aus (Fig. 7, S. 231). Sehr auffällig ist, daß die stark pleochroitischen Felder zumeist keine exakte Auslöschung besitzen, vielmehr beim Tischdrehen zwischen gekreuzten Nikols an Stelle der Dunkelheiten Rot und Gelb zeigen. Offenbar spielt in diese Effekte die sehr kräftige optische Absorption hinein. Liegen in den Feldern mit senkrechtem oder fast senkrechtem Achsenaustritt Luftblasen, so heben sich an ihrer Umrandung oft grelle Polarisationsfarben prächtig heraus. Das konoskopische Achsenbild ist hier oft optisch anormal zu sehr starker Zweiachsigkeit verzerrt.

Zu erwähnen sind auch noch die Polarisationswirkungen von kleinen parakristallinen Spratztropfen, sowie des Kontaktmaterials zu Luftblasen, welche in die Präparatdicke eingesenkt sind. Man erblickt in beiden Fällen ein Sphärolithenkreuz positiver Doppelbrechung, zum

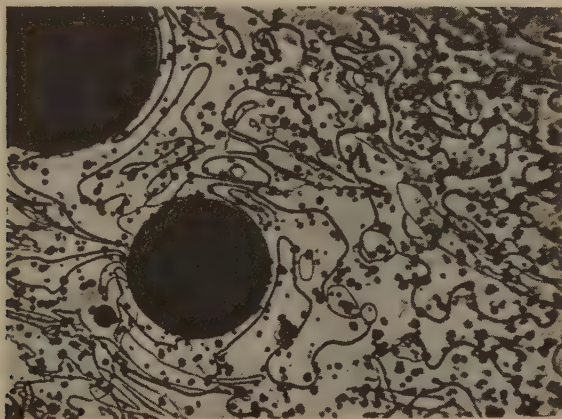


Fig. 8. »Fäden« und β -Sphärolithe in parakristalliner Grundmasse. 1 : 150.

Zeichen einer regelmäßig radialen Textur der parakristallinen Substanz in Berührung mit der Umgebung. Kurzum es bietet sich oft ein sehr wechselndes und farbenprächtiges Bild der parakristallinen Stoffart dar. Die Mannigfaltigkeit der Erscheinung wird im übrigen noch ganz besonders durch die eigenartigen geschlängelten »Fäden« erhöht, die G. Friedel zur Benennung der »nematischen« Gruppe veranlaßten (Fig. 8). Diese vielfach in sich zurücklaufenden, im vorliegenden Falle oft sehr langen, gelegentlich suturmäßig zackig hin- und hergewundenen Fäden ziehen

im allgemeinen unregelmäßig durch die oben erwähnten verschiedenfarbigen Absorptionsfelder hindurch.

b) Die α -kristalline Ausbildungsart.

Die Ausscheidung und das Wachstum der porphyrisch eingesprengten sphärolithischen α -Art des Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphtylamin in gelblichroter parakristalliner Grundmasse ist ein besonders schönes und leicht demonstrierbares Kristallisationsphänomen. Eine Andeutung davon, wenn auch ohne Farbenwiedergabe, boten bereits die obigen Fig. 4 und 5 dar. Es handelt sich um langstrahlige, durch Quersprünge gegliederte Formen, die schon im gewöhnlichen Lichte bei mikroskopischer Betrachtung starke Absorptionsverschiedenheiten, also auffällige Farbdifferenzen zueinander zeigen. Man beobachtet diesen Richtungspleochroismus am deutlichsten an recht dünnen Präparaten, bei denen die Sphärolithstrahlen möglichst sich nicht überlagern. Viele der Nadeln erscheinen gelb oder gelblichgrün, andere hingegen zart pfirsichfarben rosa. Bei dickeren Schichten vertiefen und nuancieren sich die Farben, z. B. wird das Rosa zu kräftigem Rot. Die Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols erweist eine farbreiche Doppelbrechung und zu allermeist eine beträchtliche Schiefe der Auslöschung zur Längsrichtung der Nadeln. Bei den rötlich erscheinenden Sphärolithstrahlen finden sich die kleinen Schiefen, bis etwa 20° , ja auch gerade Auslöschung mit α' in Richtung der langen Erstreckung; γ' verläuft also quer dazu. Die gelblichen und grünlichen Nadeln weisen größere Schiefen, bis 40° , auf, gleichfalls mit α' in Richtung der Auslöschung mit dem geringeren Winkel zur Längsrichtung. Die Betrachtung mit einem Nicol ergibt bei den gelblichen Nadeln der Sphärolithe keinen sonderlichen Flächenpleochroismus, wohl aber bei den rötlichen, und zwar nach dem Schema: Schwingung parallel oder mit geringem Winkel zur Längsrichtung gelblichgrün, quer dazu weinrot.

Es läßt das im Verein mit der konoskopisch leicht feststellbaren optischen Zweiachsigkeit und in Ansehung von schrägen Austritten der Mittellinien auf ein monoklines Kristallsystem schließen. Schnitte mit 0° Schiefe und dem Pleochroismus rot-gelblichgrünlich entsprechen (100)-Lagen; den im gewöhnlichen Licht gelblichen, schief auslöschenden Nadeln hingegen sind ($hk0$)- und (010)-Lagen zuzuschreiben. Man hat es also hier mit einem sehr drastischen Fall wechselnder Absorption in derselben Kristallzone (der Längserstreckung c) zu tun. Dieses optische Verhalten stimmt mit dem der zarten Kristalle des feinfilzigen Ausgangsmaterials überein.

c) Die β -kristalline Ausbildungsart.

Die Sphärolithe der β -Kristalle des Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphtylamin unterscheiden sich von den Sphärolithen der α -Phase durch weit geringere Größe, feinstfaserigen und, wie bei besonders dünnen Präparaten öfter sichtbar wird, zugleich konzentrisch schuppigen Bau, ferner durch scharf kreisförmige Umrandung, sowie durch in der Durchsicht bräunliche bis hellgelbe, im reflektierten Lichte ziegelrote Farbe, die oft kreiszonar wechselt, und durch, im Gegensatz zur α -Ausbildungsart, immer gerade Auslöschung der Fasern. Ausgeprägter Pleochroismus ist auch bei ihnen vorhanden, aber bei allen Fasern eines Sphäroliths in übereinstimmender Weise: Schwingung parallel den Radien gelb in verschiedener Tönung je nach der Präparatendicke, Schwingung senkrecht dazu schwarz oder tief rötlich. Die Betrachtung allein mit dem Polarisator zeigt nämlich eine dunkle, bei sehr dünnen Präparaten braunrote Barre senkrecht zur Schwingungsebene des Nicols (Fig. 9, S. 231, s. auch Fig. 3, S. 229). Bei gekreuzten Polarisatoren erblickt man ein Sphärolithenkreuz mit Armen parallel zum Fadenkreuz (Fig. 10, S. 231). Beim Einschalten eines Gipsblättchens vom Rot I.O. verbleibt natürlich die dunkle Absorptionsbarre, während senkrecht dazu ein farbiger, nämlich roter, oder durch die Eigenfarbe des Präparates bräunlich abgetönter Arm auftritt. Die Quadranten zwischen den Kreuzarmen weisen nach dem Einschub des Gipsblättchens vom Rot I.O. keine sonderlich regelmäßigen Farbenunterschiede auf, nur gelegentlich zeigt sich in ihnen abwechselnd Grün und Gelb, und zwar mit einer Verteilung im Sinne negativer Doppelbrechung.

IV. Beziehungen zwischen der α - und der β -Ausbildungsart des Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphtylamin.

Höhere Feinfühligkeit der Polarisationsoptik im Vergleich zur Röntgenoptik. Mimesie-Isomerie.

Es erhebt sich die Frage nach den Beziehungen zwischen den in obigem α und β genannten kristallinen Ausbildungsarten des Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphtylamin.

Die oben geschilderten morphologischen Umstände legen die Annahme eines Dimorphismus nahe. Indes könnte immerhin die Differenz der gestaltlichen Entwicklung als eine Folge der verschiedenen Temperatur angesehen werden, bei der die α - und β -Art jeweils entsteht. Die Optik der beiden kristallinen Ausbildungen des Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphtylamin jedoch spricht sehr entschieden für Isomerie. Die röntgeno-

graphischen Untersuchungen, über die sogleich näher berichtet werden soll, bringen die Überraschung einer völligen Gleichheit von Debye-Scherrer-Diagrammen der α - und β -Ausbildung (Fig. 11), auch ergab

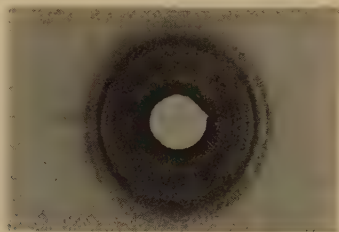


Fig. 11. Debye-Scherrer-Diagramm der β -Sphärolithe, ident mit dem der α -Sphärolithe. 1:1.

die Erhitzung im üblichen Schwefelsäurebad sowohl bei der α - als auch bei der β -Art einen Schmelzpunkt von $150,5\text{--}151^\circ\text{C}$, also praktisch denselben Effekt.

So spricht der optische Befund für Dimorphismus, hingegen weisen das Ergebnis der Röntgenographie und die Schmelzpunktuntersuchung auf Identität hin.

Diese eigenartige Gegensätzlichkeit dürfte sich wohl als ein Fall von Mimesie-Isomerie erklären, der z. B. auch beim Borazit zu finden ist.¹⁾ Wie bei diesem Mineral, werden sich die α - und β -Modifikationen der in Rede stehenden Substanz feinbaulich ganz besonders nahestehen. Der polarisationsoptische Effekt kann weit feinfühlicher sein als die Röntgeninterferenzen, besonders wenn sie sich im Debye-Scherrer-Diagramm bekunden²⁾. In gleicher Hinsicht sei hier auf die röntgenographischen Untersuchungen an »optisch anomalen« Kristallen, wie Granat, Milarit und Topas hingewiesen³⁾. Wenngleich sich z. B. das erstgenannte Mineral in optisch reguläre, einachsige, rhombische, monokline und triklinen Sektoren aufteilt, ist doch der röntgenographische Effekt auch im Laue-Diagramm in allen diesen Wachstumsipyramiden praktisch der nämliche.

1) Herr M. Mehmel (Min. Inst. Leipzig) wird über diese von mir gelegentlich angedeuteten Verhältnisse beim Borazit auf Grund ausgedehnter eigener Untersuchungen näher berichten.

2) Im Gegensatz zu den Laue-Diagrammen, die beispielsweise die hexagryrische Art des α -Quarzes und die trigryrische Bauart der β -Modifikation des Minerals auf (0001)-Interferenzbildern anschaulich zeigen (F. Rinne, Z. anorg. Ch. **96**, 317. 1916).

3) F. Rinne, Cbl. Min. (A) **1925**, 225 (Granat); **1927**, 1 (Milarit); Z. Krist. **63**, 236. 1926 (Topas).

Die Abweichung der Atomkernlagerung von den Anforderungen des regulären Systems ist so gering, daß sie röntgenographisch mit den üblichen Methoden sich nicht erkennen läßt. Die feinfühligste Polarisationsoptik hingegen deckt die durch isomorphe Mischung anomalen Umstände auf. Im selben Sinne lassen sich die röntgenographischen Beobachtungen beim Vergleich von γ - Al_2O_3 und dem synthetischen Spinell (F. Rinne, N. Jb. Min. Beil. B. 58, (A) 43), sowie am normalen und oxydierten Biotit und Muscovit (F. Rinne, Z. Krist. 61, 113) deuten. Hinsichtlich der Erkennung einer Isomerie mittels der Debye-Scherrer-Diagramme tritt als beachtenswerter Umstand aus all dem Obigen heraus, daß eine Ununterscheidbarkeit solcher röntgenographischer Interferenzbilder nicht immer beweisend für die absolute Identität der zu vergleichenden Objekte ist. Allgemein gedacht, darf als Regel aufgestellt werden, daß bei einschlägigen Überlegungen von den zu beobachtenden Effekten naturgemäß solche gewichtiger sind, welche auf Verschiedenheit hinweisen. Praktische Gleichheiten können in Wirklichkeit lediglich Annäherungen sein.

Daß im übrigen feinbaulich sich sehr nahestehende Modifikationen angenäherte, selbst gleiche Schmelzpunkte aufweisen können, ist ebenso plausibel. Die beim Erhitzen sich steigernde leptonische Bewegung führt (nach etwaigen Modifikationsänderungen) schließlich zur Aufhebung des geregelten Verbandes der Feinbauteile, und naturgemäß ist die Art der vorherigen gesetzmäßigen Verknüpfung von Einfluß auf die Höhe der Temperatur, bei welcher solche feinbauliche Ataxie eintritt. Es ist das besonders anschaulich geworden durch die klassischen Studien v. Bayer's an den Fettsäuren und Dicarbonsäuren, auf welche mich Kollege G. Fischer freundlichst hinwies. (Vgl. die Tabellen in V. Meyer's und P. Jacobson's Org. Chemie I u. II.) Indes liegt, allgemein gedacht, auch die Möglichkeit vor, daß sich eine Umwandlung der β -Modifikation in die α -Art ganz kurz vor dem Schmelzen vollzieht. Darauf weisen in der Tat im vorliegenden Fall die mikroskopischen Beobachtungen bei recht langsamem Erhitzen von Präparaten hin, die sowohl die α - als auch die β -Art enthalten. Die α -Modifikation bleibt bis zur Verwandlung in die isotrope Schmelze unverändert. An den feinen Sphärolithschnitten der β -Art hingegen erkennt man kurz vor dem Schmelzen zunächst eine sich kräftig steigernde Farbvertiefung und sodann bei der Betrachtung mit einem Nicol ein Verschwinden der für die β -Modifikation charakteristischen optischen Barre der Fig. 9, S. 231. Erst dann, wie mir scheint, vollzieht sich in schnellster Entwicklung der Schmelzakt für das gesamte Material. So macht sich also die enge feinbauliche Verwandt-

schaft der α - und β -Modifikation des Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphtylamin in deren sehr nahe aneinander liegenden Schmelzpunkten merklich, dabei aber auch die einschlägige Verschiedenheit der beiden Kristallarten durch die feinere polarisationsmikroskopische Beobachtung.

Obiges ergänzend sei des näheren vermerkt, daß die röntgenographische Untersuchung an den Pulvern der α - und β -Substanz der Sicherheit halber mehrfach ausgeführt wurde und zwar zunächst in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Ganter unter Benutzung einer ungefilterten Cu-Strahlung und einer Kamera von 57,3 mm Durchmesser bei 40 kV und 25 mA und einstündiger Exposition, sodann von Herrn Dr. Harder unter Anwendung einer Kupferstrahlung mit Nickelfilterung in gleich großer Kamera bei 30 kV und 30 mA und einer Bestrahlung von 7—15 Stunden. Vergleichsweise ergaben korrespondierende Interferenzkurven der Modifikationen folgende Abstände in Millimetern: 1. α 15,2, β 15,0; 2. α 17,0, β 17,1; 3. α 23,9, β 24,0; 4. α 27,5, β 27,6; 5. α 50,2, β 50,4; 6. α 51,6, β 51,8. Die Unterschiede liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Auch die Intensitätsverhältnisse stimmen überein.

Um zu erkunden, ob die langandauernde Durchleuchtung vielleicht eine Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ bewirke, wurde das benutzte Pulver vor und nach einem einschlägigen Versuch optisch kontrolliert. Es ergab sich keine Veränderung, selbst bei einer durch starke Nahestellung des Präparates zur Antikathode wesentlich verstärkten Durchstrahlung.

Mit der obigen Annahme einer feinbaulichen Verwandtschaft harmonisiert das S. 228 geschilderte und in Fig. 5, S. 229 abgebildete Fortwachsen der β -Modifikation auf der α -Art als Kern und umgekehrt, entsprechend etwa der gesetzmäßigen Verwachsung vieler sich feinbaulich mehr oder minder nahestehender Stoffe.

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen Dr. Ganter's an der unterkühlten parakristallinen Modifikation ergaben im Gegensatz zu den linienreichen Interferenzbildern der kristallinen α - und β -Art, wie es bei anderen nematischen Modifikationen schon oft geschildert ist, eine Schwärzung am Durchstichpunkt des Primärstrahles und einen verwaschenen Ring; er entspricht etwa 2,04 Å, ein Wert, der sich bei den Interferenzbildern der α - und β -Modifikation, wie schon eine Millimeterausmessung der Filme zeigt, nicht vorfindet.

V. Umstehen der unterkühlten parakristallinen Phase.

Bei der parakristallinen Modifikation gewahrt man bei einer auf 30—40° erhöhten Temperatur schon nach einigen Minuten, bei niederen Wärmegraden nach Stunden oder Tagen im mikroskopischen Bilde isolierte

kleine, rostbraune Flecke (Fig. 8, S. 234), die sich unter Entstehung neuer, gelegentlich zu Zügen (Fig. 6, S. 229), auch zu größeren Bezirken vergesellschaften bis zur Undurchsichtigkeit des Ganzen. In manchen Fällen erkennt man gleich zu Anfang dieses »Umstehens« an Stelle dunkler Teilchen kleine lichtere Stellen, die sich bei starker Vergrößerung als sphärolithische Aggregierungen mit einem Pleochroismus gleich dem der parakristallinen Modifikation (Schwingungen parallel der Radienrichtungen rötlich, quer dazu farblos oder gelblich) merklich machen.

VI. Ausscheidung des parakristallinen Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphtylamin aus kalter Lösung.

Bei der oben geschilderten Entstehung der parakristallinen Modifikation handelte es sich um ihre Bildung aus der isotropen Schmelze. Es sei aber hier am Beispiel des Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphtylamin von neuem gezeigt, daß dies gelegentlich für flüssige Kristalle als allgemein gültig angesehene Schema nicht durchgreifend zutrifft¹⁾. Dabei möge daran erinnert werden, daß bereits R. Bunsen 1861 in einem denkwürdigen Briefe an den Mineralogen A. Streng die grundsätzliche physikalisch-chemische Gleichartigkeit von Schmelzen und Lösungen betonte²⁾. Dieser wichtige allgemeine Grundsatz ist auch in der Entstehungsgeschichte mancher parakristallinen Stoffe in spezieller Form deutlich verkörpert. Es war mir in dem Sinne von Interesse, nachweisen zu können, daß es gelingt, das oben geschilderte Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphtylamin in festem parakristallinen Zustande unmittelbar aus kalter Lösung herzustellen. Betupft man die Kristalle der in Rede stehenden Substanz oder ihr parakristallines Erstarrungsprodukt bzw. ein Präparat mit Einsprenglingen und parakristalliner Grundmasse (in welchem Falle letztere zuerst verschwindet) mit kaltem Aceton oder Äther, so scheidet sich trotz der niederen Temperatur aus der entstandenen Lösung die parakristalline Phase aus, und zwar in Form zahlloser, sehr kleiner, runder oder länglich gekrümmter Gebilde (Fig. 12, S. 234). Daneben finden sich höchst zierliche, oft krummstrahlige Skelette der α -Kristallart, vielfach in leeren Kristallisationshöfen. Nicht selten setzen sich diese Kristallgerippe als Fortwachsung an Reste des Ausgangsmaterials an.

Daß in der Tat dieselbe parakristalline Phase, wie sie sich aus der isotropen Schmelze bei 140° C bildet, hier ausgeschieden aus der kalten Lösung, vorliegt, zeigt ihre unverkennbare Optik, auch die Wandlung

1) Vgl. F. Rinne, Cbl. Min. (A) 1931, 337 u. Z. Krist. 83, 379. 1932.

2) R. Bunsen, Z. dtsch. geol. Ges. 13, 61. 1861.

beim Erwärmen und die Anwendung des alsbald zu schildernden Ausstrichverfahrens. Es tritt also im vorliegenden Schema besonders drastisch heraus, daß eine allgemeine Bindung der Entstehung parakristalliner Stoffe an das Schema kristallin \rightleftharpoons parakristallin \rightleftharpoons isotrope Schmelze nicht besteht, daß sich vielmehr die parakristalline Modifikation auch aus Lösungen niedrigeren Wärmegrades ausscheiden kann, natürlich jeweils mit der Konsistenz, welche der herrschenden Temperatur entspricht, im vorliegenden Falle als feste harzartige Substanz, die den schmelzflüssigen Zustand gar nicht durchlaufen hat.

VII. Gefügeregelung der parakristallinen Modifikation des Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphtylamin durch Strömungen und im Ausstrich der Substanz.

Wie sich bei Eruptiven im Magmenfluß eine fluidale Parallelisierung länglicher oder blättriger Ausscheidungen einstellt, gleichwie auch im Kundtschen Rotationsapparat zwecks Beobachtung der »Strömungsdoppelbrechung«, so bildet sich in der parakristallinen Schmelze des Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphtylamin bei höherer Temperatur durch Fließbewegung eine Gefügeregelung aus, die bei der Abkühlung versteint und dann dauernd betrachtet werden kann. Als besonders günstiger Umstand wirkt im vorliegenden Falle die bei höherer Temperatur ausgeprägte Weichheit, also die leichte Deformierbarkeit der Substanz und im übrigen die Verdeutlichung der Verhältnisse durch das Vorkommen der biegsamen nematischen Fäden, die sich der Strömungsrichtung anpassen. So erklärt sich z. B. die Fig. 13, S. 231. Der Pleochroismus mit den Schwingungen: weinrot parallel der Achse c (die der Längserstreckung der Moleküle entspricht), gelb quer dazu, gestattet festzustellen, daß eine feinbauliche Gefügeregelung im Sinne der Einregelung der parakristallinen Molekularachsen in die Fließrichtung statthat.

Gelingt es, eine Strömung radial nach oder von einem Zentralpunkte aus in Gang zu setzen, so ist eine sphärolithische Anordnung der parakristallinen Packen zu erwarten. In der Tat zeigt sich das öfter bei der Bildung der S. 230 erwähnten β -Kristall-»Vulkane«. Es entstehen dann in deren Umgebung langgestreckte Packen, die sich mehr oder minder exakt radial zur kristallisierenden Modifikation einstellen.

Die in Rede stehenden Gefügeregelungen geschehen natürlich mit einer mehr oder minder großen Streuung, die wesentlich von der Schnelligkeit des Abkühlens, also von der Zeitdauer, in der das Einstellen der Teilchen in die Fließrichtung möglich ist, abhängt. Unterkühlt man die Schmelze ganz besonders schnell, etwa durch Eintauchen des Präparates

in kaltes Wasser, so erhält man oft ungemein drastische, versteinte Differenzierungen mit gerader oder gekrümmter, auch strudelartig wirbeliger Bänderung (Fig. 14, S. 234). Die Streifen unterscheiden sich voneinander z. T. schon im gewöhnlichen Licht durch dichtere und damit dunklere, andererseits weitere und damit hellere Aufteilung des parakristallinen Untergrundes durch die Fäden, weiterhin auch durch lagenweise Verschiedenheit des Pleochroismus, so daß bei Betrachtung mit einem Nicol gelbe und rote Streifen abwechselnd nebeneinander liegen, die dann auch zwischen gekreuzten Nicols verschieden orientierte Dunkelstellungen beim Drehen des Präparates auf den Objektische besitzen. Die Erstarrung erfolgt in solchen Fällen also so schnell, daß eine exakte feinbauliche Gefügeregelung innerhalb der Lagen im allgemeinen nur angenähert oder gar nicht zur Geltung kommt.

Die Mechanik des Ausstreichens der aus der Schmelze unterkühlten oder der gleich aus der kalten Lösung in fester Form gewonnenen parakristallinen Phase des Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphtylamin regelt die Stellung der Feinbauteile ganz entsprechend den Umständen beim Fließen der Substanz. Es ist sehr leicht, das in Rede stehende Harz mittels eines Spatels äußerst dünn auszurecken und so zu einer optisch wirksamen Paralleltexur zu zwingen. Der entstandene Streifen zeigt im Gegensatz zur früheren aggregatpolarisierenden unregelmäßigen Substanz zwischen gekreuzten Nicols ein einheitliches Verhalten, und zwar löscht er parallel und senkrecht zu seiner Längsrichtung aus. Entsprechend findet sich der gleichmäßige charakteristische Pleochroismus: tieferer Farbton (etwa bräunlich gelb) der Schwingungen parallel der Strichrichtung, hellgelb quer dazu. Sehr deutlich tritt an den dünnsten Stellen die S. 232 erwähnte eigenartige, tief moosgrüne Polarisationsfarbe heraus, alles Anzeichen dafür, daß, wenn auch nicht alle, so doch für den optischen gleichmäßigen Effekt genügend viele Moleküle der Substanz parallel gerichtet sind.

VIII. Genetische Verwandtschaft künstlicher und organischer Parakristalle.

Die Erfahrungen des Verf. an der in einer vorhergehenden Abhandlung der Z. Krist.¹⁾ geschilderten gewässerten Bromphenanthrensulfo-säure ließen erkennen, daß die morphologischen, optischen und röntgenographischen Eigenschaften dieser Substanz in jeder Hinsicht mit denen sog. »flüssiger Kristalle« harmonieren. Es hat das ein allgemein natur-

1) F. Rinne, Z. Krist. 88, 379. 1932.

kundliches Interesse, insofern die gewässerte parakristalline Bromphenanthrensulfosäure durch ihren hydrophilen Mischtypus und durch die damit verbundene Entstehung der parakristallinen Modifikation bei niederer Temperatur zu der plasmatisch organismischen Materie mit entsprechender Morphologie, Optik und Röntgenographie auch hinsichtlich der allgemeinen Entstehungsart vermittelt.

Für die Frage nach der Möglichkeit des Vorkommens parakristalliner Materialien im organismischen Reiche hat gleicherweise der oben vollzogene experimentelle Nachweis einer unmittelbaren Ausscheidung von parakristallinem Anisal- α -benzolazo- α_1 -naphtylamin aus kalter Lösung besondere Bedeutung. Im übrigen erweist sich die in Rede stehende Substanz durch ihre ungemein große Mannigfaltigkeit der morphologischen und physikalischen Erscheinungen unter dem Einfluß des Wechsels der Wärmeverhältnisse von allgemein naturkundlichem Wert.

Der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft sei bestens für die Förderung der einschlägigen Untersuchung gedankt.

Eingegangen den 18. Juni 1932.

Über die Schlag- und Druckfiguren und über die mechanischen Quarzzwillinge.

Von

A. Schubnikow und K. Zinserling in Leningrad.

(Mit 34 Textfiguren.)

Inhalt.

Einleitung	243
Experimenteller Teil	244
1. Schlag- und Druckfiguren	244
a) Herstellung der Schlag- und Druckfiguren	244
b) Form der Schlag- und Druckfiguren	245
c) Größe der Schlag- und Druckfiguren	252
2. Mechanische Zwillinge	253
Theoretischer Teil	256
1. Erklärung der Form der Schlag- und Druckfiguren	256
2. Erläuterung des Mechanismus der plastischen Deformationen des Quarzes	259
Resultate	264

Einleitung.

Im Jahre 1930 hat einer von uns die Figuren entdeckt¹⁾ und beschrieben, welche durch den Schlag mit einer Stahlschneide auf eine künstlich vorbereitete Quarzfläche (0001), durch weiteres ungefähr 1 mm tiefes Schleifen dieser Fläche und Ätzen mit Flußsäure erhalten werden. Die Figuren zeigten regelmäßige Dreiecke, deren Seiten den elektrischen Achsen des Quarzes parallel waren.

Diese letzte Tatsache diente uns als Ausgangspunkt zur Ausarbeitung einer speziellen Methode zur Bestimmung der elektrischen Achsen im Quarzkiesel bei der Anfertigung von Piezoplaten. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns ein eingehenderes Studium dieser Erscheinung zum Ziel gesetzt, indem wir auch eine Vervollkommnung der Methode der Achsenbestimmung ins Auge faßten.

1) A. Schubnikow, Z. Krist. **71**, 403. 1930.

Experimenteller Teil.

1. Schlag- und Druckfiguren.

a) Herstellung der Schlag- und Druckfiguren.

Vor allen Dingen handelte es sich darum, eine solche Methode zur Herstellung der Schlagfiguren zu erhalten, welche leicht zu reproduzierbaren Resultaten führt. Die Lösung dieser Aufgabe gelang uns völlig befriedigend, nachdem wir ein ganz bestimmtes Verfahren bei der Vorbereitung der für die Schlagfiguren bestimmten Oberfläche gewählt, eine bestimmte Wahl der Punkte für den Schlag getroffen und besonders, nachdem wir einen speziellen Apparat zur Ausführung der Schläge konstruiert hatten.

Die Vorbereitung der Oberfläche bestand in ihrem Schleifen mit bestimmten Carborundsorten, zuweilen auch in weiterem Polieren und Ätzen mit 30% *HF*.

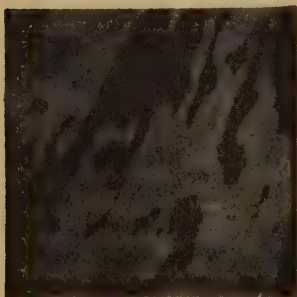


Fig. 1. Geschliffene Oberfläche des Quarzes nach Ätzung mit Flußsäure.

Wie bekannt, kann nach Ätzen mit Flußsäure die Verzwilligung des Kristalls infolge der ungleichen Koeffizienten der Lichtreflexion der einzelnen Teile der geschliffenen Quarzoberfläche in einer gegebenen bestimmten Richtung leicht dadurch wahrgenommen werden, daß der eine Oberflächenteil stärker reflektiert als der Oberflächenteil, welcher sich zum ersten in Zwillingsstellung befindet (Fig.-1).¹⁾ Dabei gilt das Gesagte für den Fall der Dauphinéeschen wie der brasilianischen Zwillinge.

Die Schlagpunkte wählten wir meist derart, daß ihr Abstand voneinander, von den Verwachsungslinien und von den Rändern des Präparates kein zu kleiner war. Es ist selbstverständlich, daß dies in denjenigen Fällen nicht eingehalten wurde, wenn wir den Einfluß des Abstandes des Schlagpunktes vom Rande des Präparates oder von der Verwachsungslinie auf die Form oder Größe der Schlagfigur untersuchen wollten.

Der Apparat zur Ausführung der Schläge bestand aus folgenden drei Teilen: einem Irisdiaphragma *A* (Fig. 2), einer ungefähr 3 m hohen Holzstange *B* und einem verschiebbaren Tischchen *C*. Der Schlag wurde von einer fallenden Stahlkugel ausgeführt, welche sich vor dem Versuch in einem halbgeöffneten Diaphragma befand und darauf durch Öffnen

1) O. Mügge, N. Jb. Min. Festband 1907, S. 181.

des Diaphragmas mittels einer Schnur fallengelassen wurde. Das Quarzpräparat wurde in Sand gebettet, der in eine auf das Tischchen *C* gestellte Schachtel geschüttet war, wobei die Untersuchungsebene horizontal zur Oberfläche justiert wurde. Der Punkt, wo der Schlag erfolgen sollte, wurde vom Diaphragmazentrum aus mit einer Senkschnur genau unter die Kugel gebracht.

Die Druckfiguren erhielten wir entweder mit Brinells Presse oder mit einem speziell hierfür konstruierten einfachen Apparate. Letzterer bestand aus einem ungefähr 2 m langen Hebel *A* (Fig. 3) mit einer verschiebbaren Belastung *B*, einem Bügel *C* und einer Fassung *D* mit einer Stahlkugel. Bei den Versuchen mit Druckfiguren wurde dem Präparat die Form einer $1\frac{1}{2}$ –2 cm dicken Platte gegeben. Die obere Fläche der Platte, auf welche der Druck durch eine Stahlkugel übertragen wurde, war horizontal orientiert. Unter die untere Fläche wurde ein Holzbrettchen

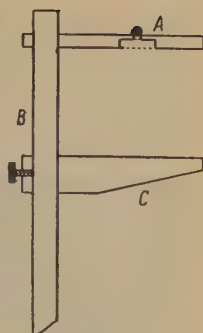


Fig. 2.

Apparat zum Ausführen der Schläge.

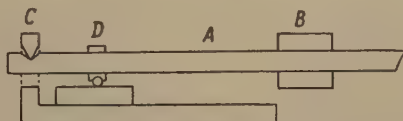


Fig. 3. Apparat zur Herstellung der Druckfiguren.

gelegt, um die Platte vor Zerdrückung zu bewahren. Wir versuchten Stahlkugeln von verschiedenem Durchmesser anzuwenden; als beste erwies sich eine Kugel von 5 mm Durchmesser, bei welcher die Figuren in jeder Versuchsserie am gleichförmigsten und von regelmäßigster Beschaffenheit ausfielen. Im Falle der Brinellschen Presse vergrößerten wir die Belastung in allen Fällen im Laufe einer Minute; danach blieb das Präparat noch eine Minute lang unter Belastung. Die Größe der endgültigen Belastung variierte in den Grenzen von 50–1500 kg. Im Falle der Verwendung der Hebelpresse wurde die Exposition des Präparates unter Druck bis auf drei und mehr Tage erstreckt.

b) Die Formen der Schlag- und Druckfiguren.

Im ganzen haben wir gegen 300 Schlag- und Druckfiguren untersucht. Aus diesem Material ließ sich vor allen Dingen eine völlige Identität in den Formen einzelner Figuren feststellen. Die Reproduzierbarkeit der Resultate im Falle der Verwendung der Brinellschen Presse erwies

sich um einiges größer als im Falle einer Anwendung der beiden oben beschriebenen Apparate. Aus diesem Grunde erwiesen sich für eine ausführliche Untersuchung der Formenfiguren die durch die Brinellsche Presse erhaltenen Figuren als brauchbarer.

Wir wollten so ausführlich wie möglich die Form der Figuren auf der künstlichen Fläche der Basis (0001) studieren, da eben diese Figuren für die Anfertigungstechnik der Piezoplaten von größtem Interesse sind.

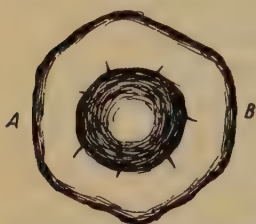


Fig. 4. Druckfigur auf der Fläche (0001) vor dem Schleifen.

Wenn man die matte Quarzoberfläche unmittelbar nach dem Schlage betrachtet, kann man beobachten (Fig. 4), daß die Schlagfigur aus zwei Teilen besteht: einem zentralen unzerstörten runden Gebiet und einem äußeren sechseckigen Rande, die voneinander durch eine zerstörte Zone mit konzentrischen und radialen Rissen getrennt sind. Außerdem dringen in das Innere des Kristalls tiefe Risse, welche wir früher für flach und den Flächen des Rhomboeders ($10\bar{1}1$) parallel hielten.

Um aber die Form der Schlagfigur hinsichtlich ihres Schnittes nach der Linie AB (Fig. 4) durch die Ebenen aa , bb , cc . . . (Fig. 5) beurteilen zu können, gingen wir folgendermaßen vor: Das Präparat wurde mit einer Diamantsäge nach der Ebene aa etwas unter dem Ende der tiefen Risse durchgeschnitten; die erhaltene Oberfläche wurde so lange geschliffen, bis sich auf ihr Risse zeigten, wonach das ganze



Fig. 5. Schlagfigur auf der Fläche (0001) im Schnitt durch die Ebene ($10\bar{1}0$).

Figürchen mit einer Pinzette herausgedrückt wurde, während das Präparat mit der nach dem Herausdrücken der Figur entstandenen Öffnung nun aber von der anderen Seite weiter geschliffen wurde und die einzelnen Stadien beim Schleifen photographiert. Fig. 6 zeigt fünf Schnitte einer so präparierten Platte. Die Abstände zwischen den Ebenen aa , bb , cc . . . (Fig. 5) betragen 1 mm. Diese Photographien zeigen deutlich, daß die innere Schlagfigur die Form einer dreiflächigen Pyramide mit konkaven Flächen und gewölbten Kanten hat. Dasselbe kann man auch unmittelbar an der herausgedrückten Schlagfigur beobachten (Fig. 7). Der Winkel zwischen der Basis der

Pyramide und ihrer Seite, bzw. der sie tangierenden Ebene, war gleich 50° , also gleich dem Winkel $(0001) : (10\bar{1}1)$ oder $(0001) : (1\bar{1}01)$.

Ergänzende Beobachtungen zeigten im Gegensatz zu früher veröffentlichten Resultaten, daß es sich hier um Flächen eine Rhomboeders

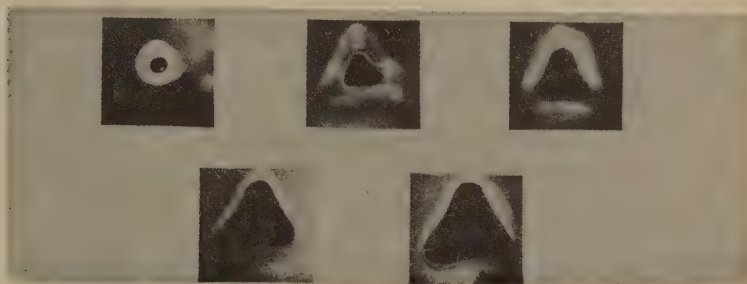


Fig. 6. Fünf Schnitte der Schlagfiguren auf der Fläche (0001) durch zu ihr parallelen, voneinander 1 mm entfernten Ebenen.



Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 7. Die aus ihrer „Matrize“ herausgedrückte Schlagfigur nach der Fläche (0001) . $\times 3$.

Fig. 8. Ein von der Schlagfigur mittels eines Kugelkolbens aufgenommenes Refraktogramm.

$(1\bar{1}01)$ handelt, nach welchen Quarz schlechter spaltbar ist als nach $(10\bar{1}1)$. Die Krümmung der Flächen und Kanten der Schlagfigur ist sehr anschaulich auf dem Refraktogramm zu sehen, welches nach der Methode eines der Verfasser¹⁾ in gewöhnlichem weißen Licht mittels eines mit Benzin gefüllten Kugelkolbens von der Schlagfigur angefertigt wurde (Fig. 8). Es ist interessant, daß ein Photogramm, welches von der

1) A. Schubnikow, Z. Krist. 78, 441. 1931.

»Matrize« der Schlagfigur gemacht wurde, sich mit der Photographie der Figur als identisch erwies.

Die von uns beschriebenen Schlag- und Druckfiguren wurden, wie schon oben gesagt, in einkristallinen Gebieten, sogar im Zwillingquarz in bedeutender Entfernung sowohl von den Rändern des Präparates als auch von den Zwillingsgrenzlinien hergestellt, wobei beim Dauphinéer Zwilling (wie zu erwarten war) die den verschiedenen Kristallindividuen entsprechenden Figuren gegeneinander eine Drehung um 60°

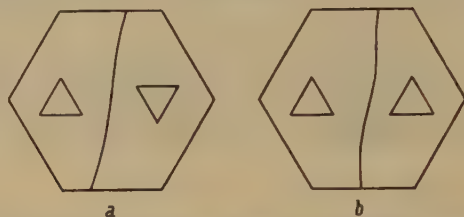


Fig. 9. Die Anordnung der Schlagfiguren im Dauphinéer (a) und Brasilianer (b) Zwilling.

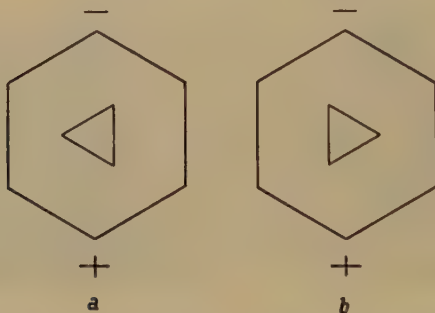


Fig. 10. Die Anordnung der Schlagfiguren im rechten (a) und linken (b) Quarze. Durch + sind diejenigen Achsenenden bezeichnet, welche beim Zusammendrücken des Quarzes nach der Achse positiv aufgeladen werden.

aufweisen (Fig. 9a), beim brasilianischen Zwilling jedoch parallel zueinander orientiert waren (Fig. 9b). Die Lage der Schlagfiguren im Rechts- und Linksquarz gegenüber den elektrischen Achsen ist in Fig. 10a und b gegeben. Mit + sind diejenigen Enden der elektrischen Achsen bezeichnet, welche beim Zusammendrücken des Kristalls längs dieser Achsen positiv aufgeladen werden. Es war für uns von Interesse zu sehen, welche Figuren erhalten werden, wenn der Schlagpunkt auf der Zwillingsgrenzlinie des Dauphinéer Zwillings liegt, da für den brasilianischen Zwilling die Schlagfiguren auf der Zwillingsgrenzlinie sich nicht von

der Schlagfigur im Gebiete eines Einkristalls unterscheiden müssen. Der Versuch zeigte, daß die Figuren auf der Grenzlinie des Dauphinéer Zwillings höchst verschiedenartige Formen von ziemlich regelmäßigen Vierecken bis zu völlig unregelmäßigen, zackigen Figuren zeigen.

Neben den Figuren auf der Fläche (0001) haben wir die Figuren auf den anderen natürlichen und künstlichen Quarzflächen untersucht, nämlich auf: $\{10\bar{1}0\}$, $\{\bar{1}\bar{1}20\}$, $\{10\bar{1}1\}$ und $\{1\bar{1}01\}$. Die Untersuchung der Formen dieser Figuren haben wir nicht so detailliert ausgeführt, wie das für die Figuren auf der Basis geschah. Nachdem der Schlag oder Druck mit der Kugel ausgeführt war, wurde die Untersuchungsfläche genügend tief (1—2 mm) geschliffen, damit die Figur eine der maximalen nahe Größe gewann; nachher wurde die Oberfläche mit Flußsäure geätzt, um die Rißen (Seiten der Figur) deutlich hervortreten



Fig. 11.



Fig. 12.

Fig. 11. Die Schlagfiguren auf den Flächen der Form $\{10\bar{1}0\}$.

Fig. 12. Die Schlagfiguren auf den Flächen der Form $\{\bar{1}\bar{1}20\}$.

zu lassen. Die Photographien (Fig. 11—14) und die schematische Zeichnung (Fig. 15) geben einen vollständigen Einblick in die erhaltenen Resultate. Die Schlagfiguren auf dem Prisma $\{10\bar{1}0\}$ kann man als gleichschenkelige (fast gleichseitige) Dreiecke mit zwei gewölbten und einer nach innen gebogenen Seite (Fig. 11) bezeichnen; die Figuren auf den künstlichen Prismenflächen $\{\bar{1}\bar{1}20\}$ sind Parallelogramme, bei denen die zwei kleineren Seiten nach außen gebogen sind (Fig. 12); die Figuren auf dem Rhomboeder $\{1\bar{1}01\}$ sind rund (Fig. 13) und unterscheiden sich wenig von den Schlagfiguren auf dem Glase, wovon unten die Rede sein wird; endlich stellen die Schlagfiguren auf dem anderen Rhomboeder $\{10\bar{1}1\}$ gleichkantige

Dreiecke mit gewölbter Basis (Fig. 14) dar. Aus dem Gesagten folgt, daß man mit den Schlagfiguren die einfachen Formen in diesen Fällen leicht bestimmen kann, wenn auf dem Quarzkiesel sich allerdings nur eine Fläche erkennen ließ.

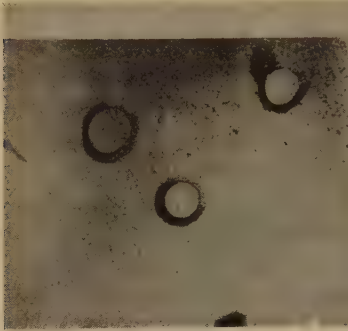


Fig. 13.

Fig. 13. Die Schlagfiguren auf den Flächen der Form $\{1101\}$.

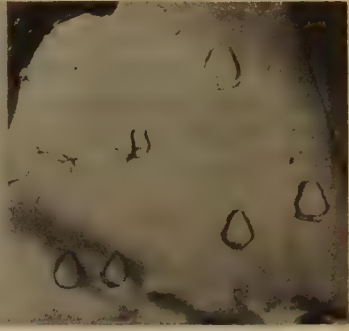


Fig. 14.

Fig. 14. Die Schlagfiguren auf den Flächen der Form $\{1011\}$.

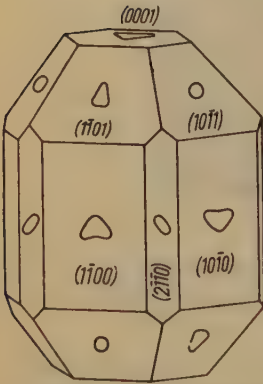


Fig. 15. Die Anordnung der Schlagfiguren auf den Quarzflächen.

Um über die Form der Schlagfigur auf allen möglichen Flächen ins klare zu kommen, studierten wir die Figuren auf der Oberfläche einer aus Quarz hergestellten Kugel. Die Resultate dieser Untersuchung lassen sich kurz dahin zusammenfassen: die Schlagfiguren auf einer beliebigen künstlich hergestellten Quarzfläche haben eine Zwischenform zwischen den Formen der oben studierten Figuren. Weiterhin zeigte sich, daß in bezug auf die Schlagfiguren natürliche und künstliche Flächen von einer und derselben einfachen Form sich völlig gleich verhalten, was zu erwarten war.

Wir haben gesehen, daß die Anisotropie des Quarzes in den Schlagfiguren auf den Flächen des Rhomboeders (1101) nicht sonderlich zu bemerken ist. Um uns über diese Erscheinung klar zu werden, studierten wir gleichzeitig die Form der Schlagfigur auf einem amorphen Körper, nämlich auf dem Glase. Solche Figuren waren schon früher untersucht

worden¹⁾, zwar auf andere Weise, und die Resultate dieser Untersuchungen wiesen zudem in ihren Details Widersprüche auf. Unsere Untersuchungen zeigten, daß die Schlagfigur auf dem Glase einen abgestumpften Kegel darstellt, auf welchen ein Ring aufgesetzt ist (Fig. 16). Der Winkel

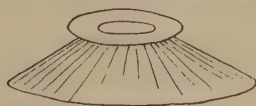


Fig. 16. Die Schlagfigur auf dem Glase.

zwischen der großen Kegelbasis und der Erzeugenden war ungefähr 30° , unabhängig vom Durchmesser der Stahlkugel (von 11—20 mm), durch welche die Figuren ausgeführt wurden, was den Daten L. Pfeiffers²⁾ widerspricht. Überhaupt kann man sagen, daß — eine Abänderung auf isotrope Verhältnisse vorgenommen — die Schlagfiguren des Glases völlig den Schlagfiguren auf der Basis (0001) des Quarzes entsprechen;

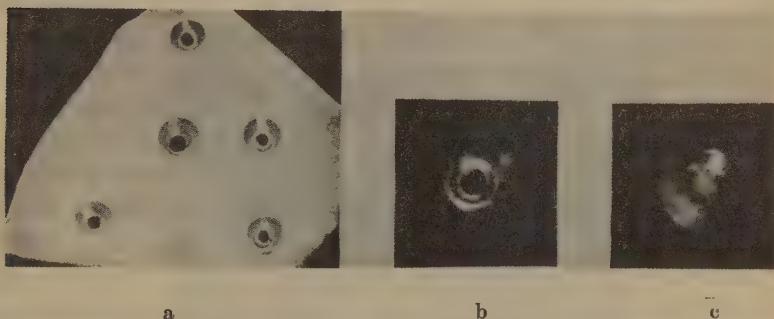


Fig. 17. Die Schlagfiguren auf dem Glase: die konischen Vertiefungen der „Matrize“ (a), die herausgedrückte Schlagfigur (b), die oberflächliche Schlagfigur — der Ring (c).

dem Ring beim Glas, welcher oft ebenfalls zerstört ist, entspricht der sechseckige Rand des Quarzes (Fig. 4 u. 5), dem abgestumpften Kegel beim Glas die abgestumpfte dreiflächige Pyramide mit krummen Flächen auf dem Quarze (Fig. 7). Auf Fig. 17 sind kegelförmige Öffnungen (a) in der Glasplatte nach dem Herausdrücken der Schlagfiguren abgebildet und die herausgedrückte Schlagfigur selbst, welche aus einem abgestumpften Kegel (b) und einem Ringe (c) besteht.

1) F. Rinne, Cbl. Min. (A) 1926, 209; (B) 1928, 553; Glastechn. Ber. 6, 65. 1928. J. P. Andrews, Pr. physic. Soc. London 43, 18. 1932.

2) L. Pfeiffer, Die steinzeitliche Technik. Jena. 1912.

c) Die Größe der Schlag- und Druckfiguren.

Außer den Formen der Figuren interessierte uns auch ihre Größe und ebenso die Abhängigkeit der Form von der Größe. In dieser Hinsicht wurden folgende einfache Regeln festgestellt, welche ohnehin zu erwarten waren. Erstens zeigte sich, daß die Form der Figuren nicht von ihrer Größe abhängt, d. h. die Figuren wiesen eine und dieselbe Form auf in den Grenzen von den minimalen Figuren mit einer Basisseite von 0,5 mm, welche durch eine Stahlschneide erhalten wurden, bis zu den maximalen Figuren mit einer Basisseite von 12 mm (Fig. 7). Quantitativ ist das an den Schlagfiguren auf dem Glase geprüft worden. Dazu wurden Stahlkugeln von 5,5, 11,8, 21,7 und 32,6 g auf das Glas aus einer Höhe von 116 cm geworfen; in den erhaltenen Schlagfiguren (abgestumpften Kegeln) wurde der Winkel zwischen der Basis und der Erzeugenden gemessen. In allen Fällen war der Winkel ein und derselbe. Streng genommen ist die Schlagfigur auf dem Glase kein Kegel, sondern eher ein Parabolloid, wie das schon von F. Rinne festgestellt worden war; deshalb wird der Winkel zwischen der Basis und der Erzeugenden der Figur mit der Vertiefung der Figur überhaupt größer, indem er von 30° bis zu 75° anwächst.

Wenn wir als Größenmaß der Schlagfiguren die Höhe einer maximalen Pyramide oder eines Kegels annehmen, die aus einer Platte herausgedrückt werden können, stellen wir fest, daß bei im übrigen gleichen Bedingungen die Schlag- oder Druckfiguren auf der Quarzfläche (0001) größer sind als auf dem Glase.

Da es uns wünschenswert schien, die Ursachen der Größe der Schlagfiguren festzustellen, machten wir eine Reihe von Versuchen mit Schlägen durch Kugeln von verschiedenem Gewicht, die wir aus verschiedener Höhe fallen ließen. Dabei ergab sich, daß Schlagfiguren von gleicher Größe und Form bei gleichem Produkt Fallhöhe mal Gewicht für alle Kugeln erhalten werden. Diese Regel haben wir in den Grenzen von $10\text{ g} \times 270\text{ cm}$ bis $27\text{ g} \times 100\text{ cm}$ einer Prüfung unterworfen.

Die Größe der Druckfiguren steht in direkter Abhängigkeit nicht nur von der Größe der Belastung, sondern auch von der Dauer der Belastungseinwirkung. Wir haben diese Abhängigkeit nicht näher studiert. Für uns war es von Interesse festzustellen, bei welchen Bedingungen Druckfiguren erhalten werden, welche den Schlagfiguren gleich sind. Es zeigte sich, daß eine Belastung von 650 kg, welche im Laufe einer Minute angelegt wird und deren Wirkung anschließend eine Minute fort dauert, dem Produkt von $27\text{ g} \times 100\text{ cm}$ äquivalent ist.

Schließlich ist es interessant zu bemerken, daß die Größe der Schlagfiguren von der Entfernung der Figur vom Rande des Präparates und sogar von vorhandenen andern Figuren abhängt. Als Regel kann man behaupten, daß die Druck- und Schlagfiguren in denjenigen Fällen größer sind, wo sie dem Rande des Präparates und andern Figuren näher liegen. Man gewinnt dadurch den Eindruck, als ob die Risse im Quarz dann leichter entstehen, wenn der sich absondernde Teil des Materials von geringer Dicke ist.

2. Mechanische Zwillinge.

Bis jetzt erkannten wir keinen Unterschied zwischen Schlag- und Druckfiguren, abgesehen davon, daß die Druckfiguren meist regelmäßiger sind als die Schlagfiguren.

Doch existiert zwischen ihnen ein wesentlicher Unterschied von besonderem Interesse, indem durch Druck Zwillinge entstehen, beim Schlage dies jedoch nicht eintritt. Wenn man die Quarzfläche, auf welcher die Druckfiguren erzeugt wurden, 1—2 mm tief abschleift und



Fig. 18. Die Druckzwillinge auf der Fläche (0001).

weiter mit Flußsäure ätzt, kann man leicht entdecken, daß das Quarzgebiet im Bereich der angelegten Kraft, welches vor dem Versuch einkristallin war, sich in einen Zwilling von komplizierter Form verwandelt hat. Auf Fig. 18 sind Druckfiguren der Fläche (0001) abgebildet, welche durch das oben beschriebene Verfahren hergestellt wurden. Wir sehen, daß die Verzwillingung nur in drei bestimmten Hexanten der Fläche

(0004) vor sich ging; in den drei anderen ist keine Veränderung im Kristallgitter eingetreten. Um jeglichen Zweifel darüber zu beseitigen, daß im gegebenen Fall Zwillinge vorliegen, nahmen wir zwei Lauephotogramme auf (Fig. 19), indem wir ein Röntgenstrahlenbündel in einen Fall durch

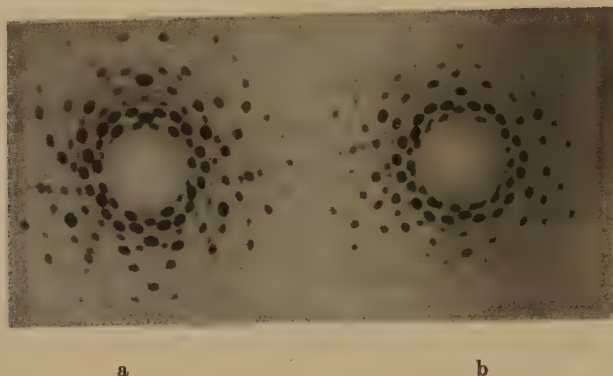


Fig. 19. Die Lauephotogramme im einkristallinen (a) und verzwilligten Teil (b) des Quarzpräparates mit der Druckfigur auf der Fläche (0004).

ein sicher einkristallines Quarzgebiet, im anderen Fall durch die vermutete Zwillingsgrenze treten ließen. Die Röntgenogramme zeigen deutlich, daß um die Druckfigur tatsächlich ein Zwilling vorliegt. Es ist bemerkenswert, daß die drei Gebiete des Zwillings, welche einem neuen, deformierten Gitter entsprechen, über die Reißgrenzen der Druckfigur hinausreichen können, wie man das auch teilweise auf Fig. 18 sieht.

Die optische Untersuchung zeigt, daß bei der Bildung des Zwillings die optische Achse ihre Richtung beibehält; ebenso bleibt auch der

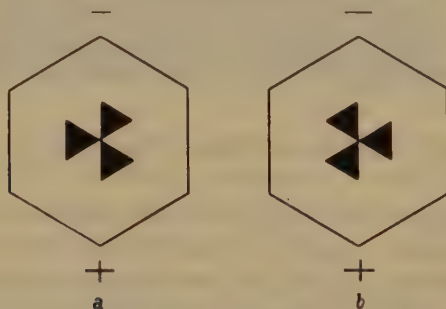


Fig. 20. Die Anordnung der elektrischen Achsen im Zwilling des rechten (a) und linken (b) Quarzes. Durch + sind die sich beim Zusammendrücken des Quarzes nach den elektrischen Achsen positiv aufladenden Achsenenden bezeichnet.

Windungssinn der Drehung der Polarisationssebene des Lichtes unverändert. Alles das spricht dafür, daß sich beim Druck ein Zwilling nach dem Dauphinéer Gesetz bildet. Die Anordnung der elektrischen Achsen im Zwilling des rechten und linken Quarzes ist in Fig. 20 dargestellt.

Um eine Vorstellung von der Raumfigur des Zwillings auf der Fläche (0001) zu gewinnen, untersuchten wir sie in Querschnitten verschiedener Tiefen nach Ebenen, welche dieser Fläche parallel waren, und ebenso



Fig. 21. Schnitt des Druckzwillings durch die Ebene $10\bar{1}0$.

in zu den Prismenflächen $(10\bar{1}0)$ (Fig. 21) parallelen Schnitten; dabei zeigte sich, daß (trotz der individuellen Eigentümlichkeiten jeder Figur des Zwillings) eine ideale Form, die alle von uns studierten Zwillinge

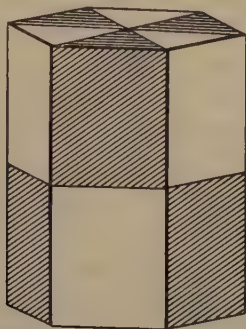


Fig. 22. Ideale Form des Zwillings, wenn der Druck sich radial vom Kristallzentrum aus nach allen Seiten verbreiten würde.

anstreben, erkennbar ist. Eine solche ideale Form des Zwillings denken wir uns in Form von zwölf trigonalen Prismen, welche in ein hexagonales Prisma gelegt werden können (Fig. 22). Den Druck hat man sich vom

Kristallzentrum . ial nach allen Seiten wirkend vorzustellen. Zwillinge werden nicht nu bei Druck auf die Fläche (0001), sondern offenbar auch bei Druck auf eine beliebige Kristallfläche erhalten. In dieser Hin-

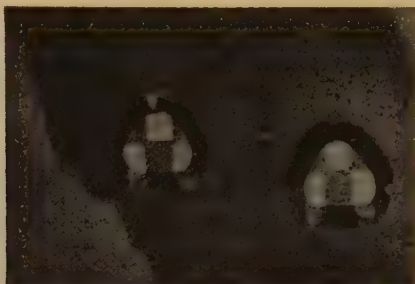


Fig. 23. Die Druckzwillinge auf der Fläche (1010).

sicht haben wir nur eine Prismenfläche (1010) untersucht. Die auf dieser Fläche nach Schleifung und Ätzung der Oberfläche mit Flußsäure erhaltenen Zwillinge sind auf Fig. 23 abgebildet und entsprechen völlig der idealen, auf Fig. 22 abgebildeten Form des Zwillings.

Theoretischer Teil.

1. Erklärung der Formen der Figuren.

Die Formen der Figuren erklären wir durch zwei Ursachen: 1. die „Spaltbarkeit“ nach dem Rhomboeder¹⁾ {1101} und 2. durch die konische (paraboloidale) Form der Oberfläche der maximalen Spannungsdifferenzen (Druck und Zug), welche im elastischen Körper bei Druck entstehen²⁾. Wenn die Bildung der Figuren nur von der ersten Ursache abhinge, was man nur im Fall einer vollkommenen Spaltbarkeit erwarten kann, wäre die Form der Figur mit der Form des Schnittes der Untersuchungsfäche mit den Flächen des Rhomboeders {1101} identisch. Auf den folgenden Zeichnungen (Fig. 24—28) sind diese Schnitte durch Punktierung dargestellt. Die Zeichnungen geben ein Rhomboeder {1101} in Parallelprojektion auf die Untersuchungsebene wieder, wobei die Höhe

1) In der oben zitierten Arbeit (Z. Krist. 74, 103. 1930) haben wir fälschlich die Fläche {1101} für die Fläche (1011) angesehen. Das Wort »Spaltbarkeit« stellen wir in Anführungszeichen, da wir nicht davon überzeugt sind, daß es im gegebenen Fall völlig dem Begriff der Spaltbarkeit entspricht. Was diese Frage betrifft, siehe H. Tertsch, Z. Krist. 81, 264. 1932.

2) F. Rinne, *ibid.*

des vom Rhomboeder abgesonderten Teils (mit anderen Worten, die Tiefe, in welcher die Form der Figur studiert wird) in allen Fällen gleich groß gewählt ist. Wenn das Rhomboeder durch die Flächen (0001) , $(10\bar{1}1)$ oder $(10\bar{1}0)$ geschnitten wird, so ist der abgeschnittene Teil ein

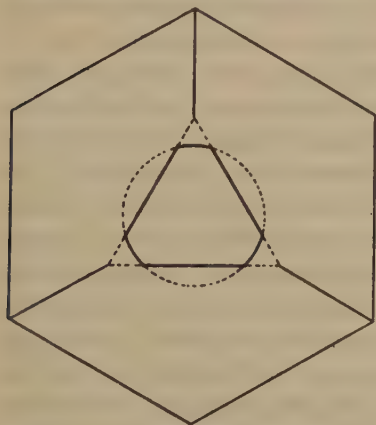


Fig. 24.

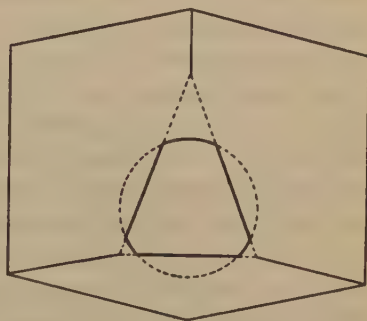


Fig. 25.

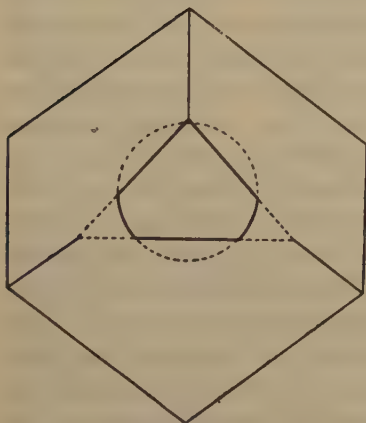


Fig. 26.

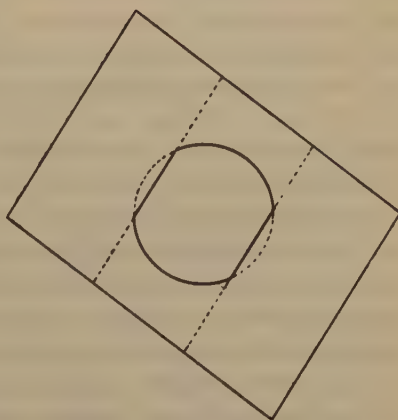


Fig. 27.

Fig. 24. Schnitt des Rhomboeders $\{1\bar{1}01\}$ durch die Ebene (0001) und die theoretische Schlagfigur auf der Fläche (0001) .

Fig. 25. Schnitt des Rhomboeders $\{1\bar{1}01\}$ durch die Ebene $(10\bar{1}1)$ und die theoretische Schlagfigur auf der Fläche $(10\bar{1}1)$.

Fig. 26. Schnitt des Rhomboeders $\{1\bar{1}01\}$ durch die Ebene $(10\bar{1}0)$ und die theoretische Schlagfigur auf der Fläche $(10\bar{1}0)$.

Fig. 27. Schnitt des Rhomboeders $\{1\bar{1}01\}$ durch die Ebene $(\bar{1}\bar{1}20)$ und die theoretische Schlagfigur auf der Fläche $(\bar{1}\bar{1}20)$.

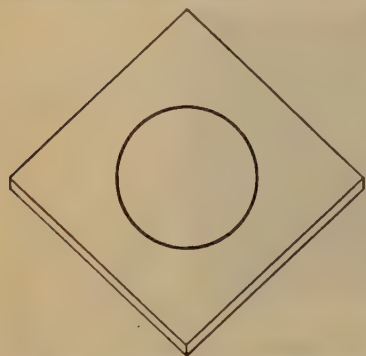


Fig. 28. Schnitt des Rhomboeders $\{1\bar{1}01\}$ durch die Ebene $(1\bar{1}01)$ und die theoretische Figur auf der Fläche $(1\bar{1}01)$.

Vierflächner (Fig. 24—26), die Schnittlinie jedoch ist ein Dreieck. Im Falle der Fläche $(1\bar{1}20)$ ist der abgeschnittene Teil ein dreikantiges Prisma (Fig. 27), dessen Länge durch die Dimensionen des Rhomboeders bestimmt wird, und die Schnittebene ist ein Parallelogramm, welches durch zwei Gerade begrenzt ist, die sich voneinander in einem bestimmten Abstände befinden (bei gegebener Höhe des abgeschnittenen Teils), und durch zwei Gerade, deren Abstand von den Dimensionen des Rhomboeders abhängt. Im Falle der Fläche $(1\bar{1}01)$ ist der abgeschnittene Teil ein Parallelepiped (Rhomboeder) und die Schnittebene ein Parallelogramm, für welches der Abstand der Seiten durch die Dimensionen des gegebenen Rhomboeders (Fig. 28) bestimmt wird. Zur Erklärung der Formen der Schlagfiguren betrachten wir ein unendlich

großes Rhomboeder, für welches die Schnittebene durch die Fläche $(1\bar{1}20)$ ein unendlich langer, durch zwei parallele Gerade begrenzter Streifen und die Form der Schnittebene durch die Fläche $(1\bar{1}01)$ unbestimmt ist. Wenn die Schlag- und Druckfigur nur von der zweiten Ursache abhänge, wäre ihre Form für alle Flächen ein Kreis, dessen Radius den Winkel der Erzeugenden des Kegels mit seiner Grundfläche und die Höhe des Kegels (die Parameter des Paraboloids) bestimmen würden.

Wenn die Bildung der Figuren durch beide Ursachen bedingt ist, so muß ihre Form in der ersten Annäherung eine Kombination aus einem Kreise mit der Schnittlinie des Rhomboeders vorstellen. Die Form einer solchen Kombination wird ihrerseits von der Lage des Zentrums des Kreises und dessen Radius abhängen. Die Größe des Radius bestimmen wir aus der Figur der Grundfläche (0001) (Fig. 7), für welche die Lage des Kreiscentrums mit dem Zentrum der Figur zusammenfällt und deren Form deutlich an eine Kombination eines Kreises mit einem regelmäßigen Dreieck erinnert. Auf Fig. 24 ist eine derart konstruierte theoretische Form der Schlag- und Druckfiguren durch dicke Linien bezeichnet. Zur Konstruktion theoretischer Figuren auf andern Flächen des Quarzes nehmen wir den gleichen Radius des Kreises und wählen sein Zentrum im Schwerpunkt der Flächen (Fig. 25, 26); dabei ist es selbstverständlich, daß der Schwerpunkt der Fläche $(1\bar{1}20)$ (Fig. 27), welche

die Form eines Bandes hat, ein beliebiger Punkt ist, der gleichen Abstand von den parallelen Geraden besitzt, während der Schwerpunkt der Fläche ($\{1\bar{1}01\}$), welche die Form eines unendlich großen Rhomboeders hat, ganz willkürlich gewählt werden kann. Im letztern Falle ist die Kombination eines Rhombus mit dem Kreise der Kreis selbst (Fig. 28). Wenn wir die theoretischen Figuren, welche auf den Zeichnungen durch dicke Linien dargestellt sind, mit den beobachteten Figuren vergleichen, sehen wir, daß sie einander sehr ähnlich sind. Der Unterschied besteht darin, daß in den tatsächlichen Figuren die geraden Linien etwas gebogen und die Winkel abgerundet sind. Zur Erklärung der Form der Figuren haben wir nur die Spaltbarkeit nach dem Rhomboeder $\{1\bar{1}01\}$ herbeigezogen. Die Spaltbarkeit nach anderen Flächen¹⁾ spielt offenbar bei der Bildung der Figuren keine bemerkenswerte Rolle, wenn man die sechseckige Oberflächenfigur nicht berücksichtigt, welche durch die gleichzeitig sich äußernde Spaltbarkeit nach zwei Rhomboedern $\{10\bar{1}1\}$ und $\{1\bar{1}01\}$ (Fig. 4, 5) erklärt werden kann. Es ist interessant zu bemerken, daß in solchen Fällen in den Druck- und Schlagfiguren sogar die radialen Spalten nach dem Rhomboeder $\{1\bar{1}01\}$ gar nicht vorhanden sind, wenn der Winkel der Spaltebene mit der Untersuchungsebene nahe 90° ist (Fig. 13).

2. Erläuterung des Mechanismus der plastischen Deformationen des Quarzes.

Zur Erklärung der plastischen Deformationen des Kristalls, nach welchen derselbe sich entweder in eine parallele Verwachsung oder in einen Zwilling verwandelt, waren bis jetzt nur Gleitungen und Schiebungen oder nur Schiebungen herbeigezogen worden²⁾, wobei im letzten Fall die Gleitung als Spezialfall der »Schiebung zur Identität« angesehen wird. Vom rein geometrischen Standpunkt aus bedeutet das folgendes: Wenn irgendein an und für sich homogener Teil des Kristalls nach beliebigen Deformationen eine Zwillingslage oder parallele Lage in bezug zum nicht deformierten Teil angenommen hat, kann das Resultat aller Deformationen als eine Schiebung, eine Gleitung oder ihre Kombination betrachtet werden, d. h. vom Standpunkt P. Niggli als eine Schiebung allein beschrieben werden. Hieraus kann man keinesfalls folgern, daß alle wirklichen Verrückungen der Kristallteilchen bei plastischen Deformationen Gleitungen und Schiebungen sind. Diesem letzterem hat

1) E. Mallard, Bl. Soc. franç. Min. 13, 61. 1890. S. Ichikawa, Am. J. Sci. 39, 455. 1915. R. B. Sosman, The properties of silica. N. Jb. Min. 1927, 488.

2) P. Niggli, Z. Krist. 71, 413. 1929.

seinerzeit schon P. Groth¹⁾ seine Aufmerksamkeit zugewandt, als er behauptete, daß bei der Bildung von mechanischen Kalzitzwillingen deren Moleküle sich nicht nur in gerader Richtung längs der Schiebungsebene bewegen, sondern sich dabei auch drehen müssen.

Nach diesen Bemerkungen allgemeinen Charakters gehen wir zum Mechanismus der Bildung der Druckzwillinge des Quarzes über, indem wir uns auf die Tatsachen stützen, welche im beschreibenden Teil dieser Arbeit erwähnt wurden. Machen wir den Versuch, die beobachteten Deformationen des Quarzes durch klassische Schiebungen und Gleitungen zu erklären. Da nach der Deformation der Quarz zum Zwilling wird, können die Deformationen nicht durch Gleitung erklärt werden, die, wie bekannt, in einer Paralleltranslation der Kristalle besteht. Da weiterhin bei Bildung des Dauphinéer Zwillings die optische Achse des deformierten Kristallteiles ihre Richtung beibehält, die elektrischen Achsen aber ihre Richtungen mit den umgekehrten Richtungen wechseln, wird man zur Erklärung des Deformationsmechanismus eine solche Schiebung annehmen müssen, daß die Schiebungsebene der optischen Achse parallel und die Schiebungsrichtung zu ihr senkrecht ist. Mit anderen Worten, Schiebungsebenen können nur die Flächen des Prismas $\{10\bar{1}0\}$ sein, und Schiebungsrichtungen die elektrischen Achsen. Wenn jedoch die Ebenen $(10\bar{1}0)$ Schiebungsebenen sind, so muß bei einer plastischen Deformation folgendes eintreten:

1. Entweder eine Verschiebung eines Kristallteiles in die Zwillinglage,
2. oder eine Verschiebung mehrerer paralleler Kristallschichten in eine Zwillinglage mit Zwischenschichten in der ursprünglichen Lage,
3. oder endlich eine Verschiebung jeder einzelnen Molekularschicht.

Der Versuch zeigt, daß bei plastischen Deformationen keine sichtlichen Verschiebungen einzelner Teile des Quarzkristalls, wie das bei der Bildung von Kalzitzwillingen stattfindet, beobachtet werden. Ebenso ist in unseren Zwillingen keine polysynthetische Zwillingbildung wahrgenommen worden. Also muß man zur Erklärung der Tatsachen »Molekularschiebungen« annehmen, welche die Formen des der Schiebung unterworfenen Objekts nicht verzerren, oder überhaupt nicht die Schiebungen. Tatsächlich, wenn wir eine regelrechte Schiebung zweier Molekularschichten gegeneinander in der notwendigen Richtung ausführen (Fig. 29a und b), bekommen wir als Resultat noch nicht einen Dau-

1) P. Groth, Physikal. Kryst. S. 228. 1895, Leipzig.

phinéer Zwillings, sondern erst nach Drehung aller Molekülgruppen um ihre Schraubenachsen um einen Winkel von 60° oder 180° wird die vom Versuch geforderte Struktur erreicht sein (Fig. 29). In diesem Fall jedoch wird die Schiebung selbst überflüssig; denn die Drehungen der Molekülgruppen allein genügen vollständig, um einen gewissen Kristallteil in eine Zwillingslage überzuführen. Folglich spricht unser Versuch

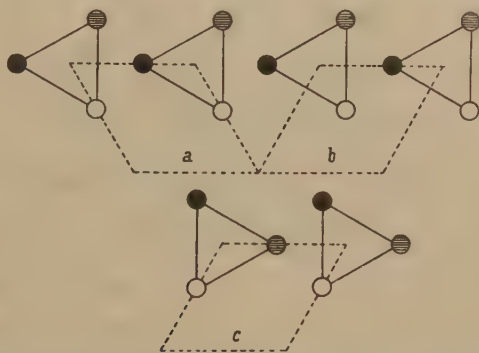


Fig. 29. Molekülschicht der Atome im Quarz vor der Schiebung (a), nach der Schiebung (b) und nach der Schiebung und Drehung um einen Winkel von 60° (c).

dagegen, die plastischen Deformationen des Quarzes durch Schiebungen und Gleitungen zu erklären. Aber auch die Erklärung mit einer Drehung hält nicht stand. Erstens ist zweifelhaft, daß bei so bedeutenden Drehungswinkeln der Molekülgruppen der Kristall nicht zerstört wird; weiterhin bleibt unerklärt, warum im Druckzwilling sich in einigen Gebieten die Moleküle drehen, in anderen jedoch nicht, und warum die Zwillingsgrenzen trotzdem mit den Flächen $\{10\bar{1}0\}$ zusammenfallen.

Um alle diese Frage befriedigend zu beantworten, schlagen wir folgende Erklärungen der plastischen Deformation vor, in welcher, in gewissem Maße, Schiebung, Gleitung und Drehung enthalten sind:

1. Wir gehen von der am Quarz durch W. H. Bragg und R. E. Gibbs¹⁾ festgestellten Struktur aus (Fig. 30).

2. Wir nehmen an, daß die Kräfte, welche die Deformationen des Quarzes hervorrufen, so gerichtet sein müssen, wie sie gerichtet wären, wenn im Quarz Schiebungen oder Gleitungen nach den Prismenebenen möglich wären, und

3. daß nach der Wirkung der Kräfte die »gestrichelten« Atome zu ihren früheren Plätzen zurückkehren, die »schwarzen« und »weißen« Atome jedoch in neue Gleichgewichtslagen übergehen (Fig. 30b).

1) W. Bragg and R. E. Gibbs, Pr. Roy. Soc. **109**, 401. 1925.

Da die neuen Gleichgewichtslagen bei geringen Verrückungen der »schwarzen« und »weißen« Atome ohne Zerstörung der Verbindung zwischen den Atomen und ohne Umwandlung des Quarzes in eine andere (rechte oder linke) Modifikation unter diesen Bedingungen nur für die

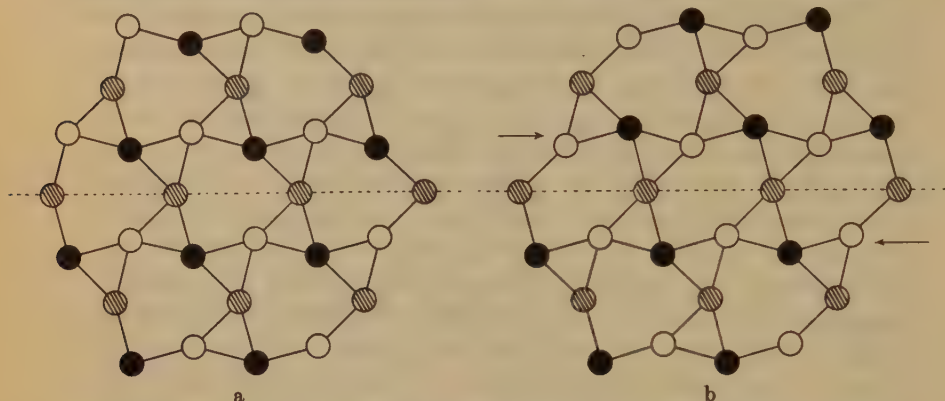


Fig. 30. Die Struktur des Quarzes nach Bragg und Gibbs (a) und die Struktur des Dauphinéer Zwillings nach der Hypothese des Verfassers (b).

obere Hälfte des Kristalls möglich sind, so geht in ihr die plastische Deformation vor sich, während im unteren Teil unter dem Einfluß dieser Kräfte nur elastische Deformationen stattfinden; mit anderen Worten, plastische Deformationen sind nur dann möglich, wenn die Kräfte von den konkaven Seiten der gebrochenen Linien aus wirken, welche die »gestrichelten« Atome miteinander verbinden. Nach allem Gesagten wird es verständlich, warum die Zwillingsgrenzen flach und den Prismenflächen parallel sind, warum sich Dauphinéer und nicht brasilianische Zwillinge bilden, warum bei der Bildung der Zwillinge keine sichtlichen Verschiebungen der Kristallteile stattfinden und keine polysynthetische Struktur eintritt. Es bleibt nur noch unverständlich, warum beim Aufdrücken der Kugel auf die Fläche (0001) die plastische Deformation nur in drei Hexanten vor sich geht und nicht in allen sechs.

Wir nehmen an, daß die Ursache dieser Erscheinung darin liegt, daß beim Druck auf den Quarz mit der Stahlkugel das Raumgitter des Kristalls um die optische (Schrauben-)Achse geschraubt wird. Die Gesamtheit der Kräfte, welche am einzelnen Quarzteilchen angreifen, kann man dabei in drei Gruppen: (1,4), (2,5) und (3,6) einteilen (Fig. 31). Jede Gruppe kann nur in einer Kristallhälfte zu einer plastischen Deformation führen, z. B. die Gruppe (1,4) in der Hälfte *ABCD*, die Gruppe

(2,5) in der Hälfte $EFAB$ und die Gruppe (3,6) in der Hälfte $CDEF$. Wenn wir die Gebiete, welche eine Deformation erlitten haben, durch zu den Kräften parallele Schraffierung bezeichnen, so zeigt sich, daß die Hexanten OBC , ODE , OFA , in welchen die Deformation einmal

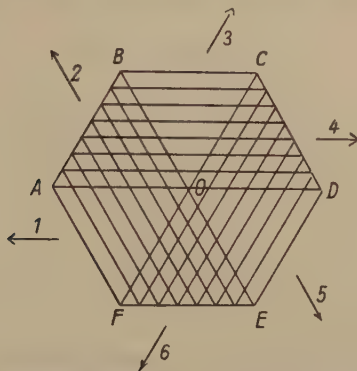


Fig. 31. Bildung des Zwillinges infolge einer Schraubung um die optische Achse.

ausgeführt war, diejenigen Gebiete der Fläche (0001) darstellen müssen, in welchen die Zwillingsumwandlung wirklich stattfindet; die drei anderen aber, in denen die Umwandlung zweimal vor sich ging, mit anderen Worten, gar nicht vor sich ging, müssen den Gebieten entsprechen, in denen in Wirklichkeit keine Zwillingbildung stattfand. Völlig analog kann man die Erscheinungen auf der Fläche (10 $\bar{1}$ 0) (Fig. 23) deuten. Wenn der Druck sich radial von einem im Innern des Kristalls befindlichen Punkte aus verbreiten würde, könnten wir offenbar einen idealen Zwilling erhalten (Fig. 22).

Es ist interessant, unsere Hypothese über den Mechanismus plastischer Deformationen mit den Anschauungen Friedels¹⁾, G. Aminoffs und B. Broomés²⁾ zu vergleichen.

Nach Friedels Theorie müssen beide Hälften des Zwillinges ein gemeinsames Gitter haben, während nach der Theorie von G. Aminoff und B. Broomé sich bei der Zwillingbildung nur die einen Atome von ihren Plätzen verschieben, die anderen hingegen ihre Lage nicht ändern. Wir sehen, daß unsere Hypothese beiden Anschauungen vollkommen entspricht.

Zum Schluß möchten wir bemerken, daß außer den Verfassern an der vorliegenden Arbeit weiterhin beteiligt sind B. Brunowsky, welcher

1) Friedel, *Leçons de cristallographie*. Paris 1926.

2) G. Aminoff und B. Broomé, *Z. Krist.* 80, 355. 1931.

die Laueröntgenogramme anfertigte, W. Bulwanker, welcher als erster beobachtete, daß die Seiten der Schlagfiguren auf der Fläche (0001) nicht gerade Linien darstellen, und die nötigen Zeichnungen ausführte, B. Witowsky, welcher die Hebelpresse anfertigte, L. Generalowa, welche uns die ausgezeichneten Aufnahmen der Schlag- und Zwillingsfiguren herstellte, K. Dragunow, welcher das Irisdiaphragma für den Apparat zur Erhaltung der Schlagfiguren anfertigte, G. Laemmlein, der uns wertvolle Anweisungen beim Anfertigen der Aufnahmen gab, und S. Tiesenhausen, welcher beim experimentellen Teil der Arbeit behilflich war. Allen genannten Freunden und Mitarbeitern sprechen wir hier unseren Dank aus.

Die Resultate.

1. Es wird eine Methode zur Herstellung von Schlag- und Druckfiguren auf Quarz ausgearbeitet.

2. Die Form der Figuren auf den verschiedenen Flächen wird mit der geometrischen Kristallographie des Quarzes in Zusammenhang gebracht.

3. Die Figuren auf dem Quarz werden mit den Figuren auf dem Glase verglichen.

4. Es werden die Faktoren untersucht, welche die Größe der Figuren beeinflussen.

5. Es wird eine Erklärung der Bildung der Figuren durch „Spaltbarkeit“ nach dem Rhomboeder $\{1101\}$ und durch die Tendenz des Quarzes, nach dem Kegel zu spalten, gegeben.

6. Es wird gezeigt, daß sich beim Aufdrücken der Stahlkugel auf die Quarzfläche ein Zwilling bildet.

7. Die Form der Zwillinge wird mit der Symmetrie des Quarzes in Beziehung gebracht.

8. Zur Erklärung des Bildungsmechanismus der Zwillinge werden Hypothesen vorgeschlagen, denen folgende Begriffe zugrunde liegen: die Reuschsche Schiebung, das gemeinsame Gitter von Friedel und die beweglichen und unbeweglichen Atome im Sinne von Aminoff und Broomé.

Leningrad, Mineralogisches Institut der Akademie der Wissenschaften, Mai 1932.

Eingegangen den 26. Mai 1932.

Zum Kristallbau der Dithionate von Kalium und Rubidium.

Von

Gunnar Hägg in Stockholm.

(Mit 1 Textfigur.)

Vor etwas mehr als einem Jahre wurden vom Verfasser einige röntgenkristallographische Untersuchungen von Dithionaten begonnen, mit der Absicht, dadurch die Konfiguration des Dithionatradikals zu bestimmen. Diese Untersuchungen wurden an den wasserfreien Dithionaten von Kalium, Rubidium und Cäsium ausgeführt. Die Untersuchung des Cäsiumdithionates hat, wie es an anderem Ort berichtet ist¹⁾, eingehende Schlüsse bezüglich der Konfiguration des Dithionatradikals erlaubt, aber für die beiden ersteren, miteinander isomorphen Salze, ist es bisher nicht gelungen die Strukturbestimmung vollständig durchzuführen. Es scheint aber trotzdem geeignet, einen Bericht auch über diese unvollendeten Untersuchungen zu erstatten.

Erst als diese Untersuchungen abgeschlossen waren erhielt der Verfasser Kenntnis von zwei anderen röntgenkristallographischen Arbeiten über Alkalidithionate. Teils hatten nämlich Barnes und Hellwig²⁾ $K_2S_2O_6$ untersucht und dabei die Elementardimensionen sowie die Raumgruppe bestimmt. Die Ergebnisse der zweiten Untersuchung, die von Huggins und Frank³⁾ ausgeführt worden war, wurden ganz kürzlich veröffentlicht. Diese Verfasser haben $K_2S_2O_6$ und $Rb_2S_2O_6$ untersucht und als Ergebnis ihrer Untersuchung eine Struktur für diese zwei isomorphen Salze vorgeschlagen. Wie im folgenden gezeigt wird, ist diese Struktur nicht zutreffend.

Fock⁴⁾ hat schon früh gezeigt, daß $K_2S_2O_6$ im hexagonalen System mit trapezoedrischer Tetartoedrie (Punktgruppe D_3) kristallisiert. Durch die Untersuchungen von Piccard⁵⁾ ist die Isomorphie zwischen $K_2S_2O_6$ und $Rb_2S_2O_6$ bekannt. Die Zirkularpolarisation der Kristalle, die bei

1) G. Hägg, Z. physikal. Ch. (B) 18, 327. 1932.

2) W. H. Barnes u. G. V. Hellwig, Canad. J. Res. 4, 565. 1931.

3) M. L. Huggins u. Glenn O. Frank, Am. Min. 16, 580. 1931.

4) A. Fock, Z. Krist. 6, 161. 1881.

5) Piccard, J. pr. Ch. 86, 456. 1862.

der obengenannten Symmetrie notwendig ist, war für $K_2S_2O_6$ schon 1870 von Pape¹⁾ nachgewiesen und wurde später durch die Untersuchungen von Wyruboff²⁾ auch bei $Rb_2S_2O_6$ gefunden. Das Drehungsvermögen von $Rb_2S_2O_6$ zeigte sich dabei viel kleiner als das von $K_2S_2O_6$.

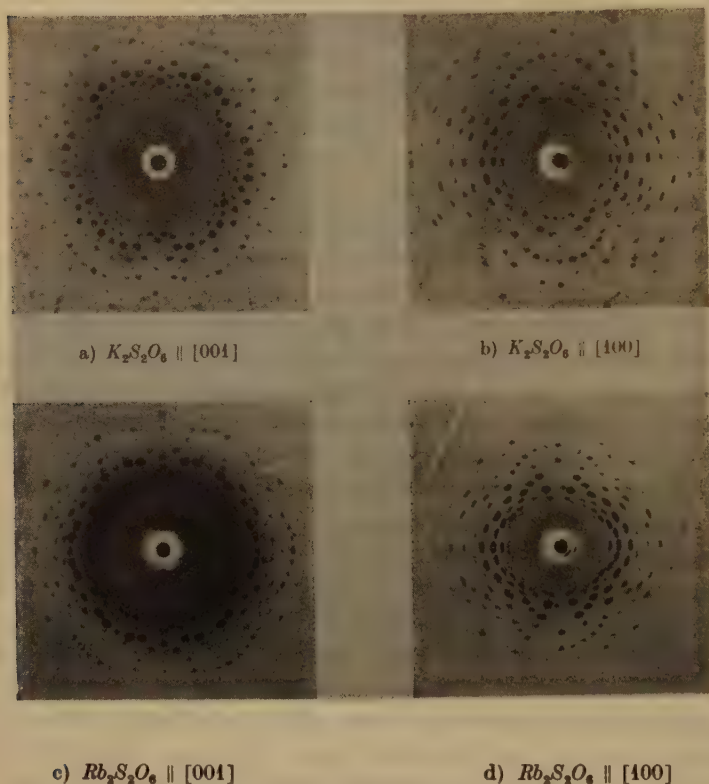


Fig. 1. Lauephotogramme von $K_2S_2O_6$ und $Rb_2S_2O_6$.

Die Größe der Reproduktionen entspricht einem Projektionsabstand von 34.6 mm.

Die bei der vorliegenden Untersuchung benutzten Salze wurden durch Mischen von äquivalenten Mengen von Bariumdithionat und dem entsprechenden Alkalisulfat hergestellt. Die Lösungen wurden bei 85° abgedampft um die Zwillingsbildung zu vermeiden, die nach Fock unterhalb etwa 70° sehr ausgeprägt wird.

1) C. Pape, Pogg. Ann. 139, 224. 1870.

2) G. Wyruboff, Ann. Chim. (6) 8, 340. 1886.

Lauephotogramme der Kristalle wurden in verschiedenen Richtungen aufgenommen und bestätigten vollständig die alte kristallographische Symmetriestimmung. Die Lauesymmetrie war nämlich in beiden Fällen D_{3d} und unter Berücksichtigung der optischen Aktivität ist dann nur die Punktgruppe D_3 möglich. Bezüglich der Symmetrie der Lauephotogramme ist es bemerkenswert, daß während die Photogramme von $K_2S_2O_6$ die Lauesymmetrie D_{3d} deutlich zeigen, die Photogramme von $Rb_2S_2O_6$ beinahe die Lauesymmetrie D_{6h} besitzen. Zwei Lauephotogramme von jedem der beiden Salze sind in den Figuren 1a—d reproduziert und dort sieht man wie bei $Rb_2S_2O_6$ eine Symmetrie niedriger als D_{6h} nur im Photogramm entlang der zweizähligen Achse aber nicht mehr im Photogramm entlang der trigonalen Achse wahrgenommen werden kann. Entweder besitzt in beiden Salzen das Metallatomgitter die Lauesymmetrie D_{6h} , die dann zu überwiegen beginnt wenn die Metallatome schwerer werden, oder der Übergang von Kalium- zu Rubidiumatomen ist von einer Parameteränderung begleitet, die eine Annäherung an höhere Symmetrie verursacht.

Drehphotogramme der beiden Kristallarten wurden unter Benutzung von Cr - K -Strahlung mit der Rotationsachse parallel zu den Richtungen $[001]$, $[100]$ und $[110]$ aufgenommen. Mit Hilfe der dadurch erhaltenen angenäherten Achsenlängen konnten Pulverphotogramme, die in Fokussierungskameras mit Cr - K -Strahlung aufgenommen wurden, indiziert werden. Für $K_2S_2O_6$ wurden dabei die Achsenlängen $a = 9,756 \text{ \AA}$ und $c = 6,274 \text{ \AA}$ erhalten. Das Achsenverhältnis $c:a$ wird danach 0,6431 und das Volumen der Elementarzelle ergibt sich zu $517,2 \text{ \AA}^3$. Die Dichte von $K_2S_2O_6$ wurde von Hertlein¹⁾ zu 2,28 bestimmt. Hiernach enthält die hexagonale Elementarzelle 3 Moleküle $K_2S_2O_6$, was einer theoretischen Dichte von 2,30 entspricht. Das Molekularvolumen von $K_2S_2O_6$ ist dann $172,4 \text{ \AA}^3$.

Für $Rb_2S_2O_6$ waren die Kantenlängen $a = 10,144 \text{ \AA}$ und $c = 6,409 \text{ \AA}$. Das Achsenverhältnis wird 0,6318 und das Zellvolumen $571,2 \text{ \AA}^3$. Die Dichte wurde vom Verfasser pyknometrisch durch Wägen in Benzol zu 2,81 bestimmt. Mit 3 Mol. $Rb_2S_2O_6$ in der hexagonalen Elementarzelle erhält man eine theoretische Dichte von 2,89. Das Molekularvolumen wird dann $190,4 \text{ \AA}^3$.

Aus den schon genannten anderen kristallographischen und röntgenographischen Untersuchungen an Kalium- und Rubidiumdithionat können zum Vergleich mit den vom Verf. erhaltenen Ergebnissen folgende Werte

1) H. Hertlein, Z. physikal. Ch. 19, 287. 1896.

entnommen werden. Für $K_2S_2O_6$ fand Fock das Achsenverhältnis 0,6467 und die Achsenlängen wurden von Barnes und Hellwig zu $a = 9,77 \text{ \AA}$, $c = 6,28 \text{ \AA}$, von Huggins und Frank zu $a = 9,82 \text{ \AA}$, $c = 6,36 \text{ \AA}$ angegeben. Piccard fand für $Rb_2S_2O_6$ das Achsenverhältnis 0,6307 und von Huggins und Frank wurden die Achsen zu $a = 10,0 \text{ \AA}$ und $c = 6,3 \text{ \AA}$ bestimmt. Die Übereinstimmung mit den Werten des Verfassers ist ziemlich gut.

Der Raumerparnis halber werden hier nicht die Meßtabellen für die Pulver- und Drehphotogramme aufgenommen. Das Material ist statt dessen in den Tabellen I und II zusammengefaßt worden. Hierbei sind für Reflexe, die in den Pulverphotogrammen eindeutig indiziert sind, die beobachteten Intensitäten angegeben. Fallen die α -Linien mit β -Linien zusammen ist die Intensität der letzteren geschätzt und von der beobachteten Intensität gezogen. Reflexe, die nicht in den Pulverphotogrammen beobachtet sind, aber in Dreh- oder Oszillationsphotogrammen (siehe unten) sicher indiziert sind, werden mit »(s. s.)« bezeichnet. Sind die Reflexe in den letzteren Photogrammen nicht vollkommen bestimmt indiziert, werden sie mit »(s. s.)?« bezeichnet. Da das Pulverphotogramm für die Intensitätsschätzung zugrunde liegt, wird zwischen Reflexen hkl und $h\bar{k}l$ nicht unterschieden.

Tabelle I. Relative Intensitäten von $K_2S_2O_6$.

hkl	I.	hkl	I.	hkl	I.	hkl	I.	hkl	I.
110	st.	003	(s. s.)	412	}	413	s.	105	(s. s.)
200	0	103	st.	223		601	0	513	s. +
111	st.	401	(s. s.)	331	(s. s.)?	304	s. s.	440	}
201	st.	320	m.	004	(s. s.)	512	s.	324	
210	s.	222	}	313	s.	431	s. s.	115	s.
002	0	113		421	s. s.	520	m	530	}
102	m.	312	}	104	0	521	(s. s.)	700	
211	m.	203		510	s.	224	s. s.	205	(s. s.)
300	st.	321	st.	114	s. s. s.	503	s. —	441	(s. s.)
112	st.	410	(s. s.)	502	}	314	m.	414	(s. s.)?
301	m.	411	m.	403		610	s. s.	612	s.
202	s.	402	0	511	s. +	602	(s. s.)?	531	}
220	(s. s.)	213	m.	204	(s. s.)?	333	(s. s.)	701	
310	m.	500	(s. s.)	332	0	432	}	620	(s. s.)
221	st.	303	0	422	}	423		603	(s. s.)?
212	m.	322	0	323		611	s. s.	215	0
311	m.	501	s.	600	}	404	(s. s.)	433	st.
400	0	330	s. +	214		005	(s. s.)		
302	m.	420	s. s.	430	(s. s.)	522	s.		

Tabelle II.
Relative Intensitäten von $Rb_2S_2O_6$.

<i>hkl</i>	I.	<i>hkl</i>	I.	<i>hkl</i>	I.	<i>hkl</i>	I.	<i>hkl</i>	I.
110	s. —	320	s.	004	s.	503	(s. s.)	531	} m.
200	0	222	s. s.	510	} s.	224	s. —	701	
111	st.	113	st.	104		610	} s. +	205	
201	m. +	312	s. s.	502	(s. s.)	314		414	(s. s.)
210	m.	321	} st.	511	} m.	602	0	620	(s. s.)
002	s. +	203		403		333	(s. s.)	603	0
102	s.	410	0	114	} m.	432	(s. s.)	621	} st.
211	s. s.	411	s. +	204		611	} s.	433	
300	st.	402	0	332	s. s.	423		215	
112	st.	213	s. s.	422	st.	404	(s. s.)	504	0
301	s. s. s.	500	(s. s.)	323	(s. s.)	522	(s. s.)	442	s. s.
202	s. s.	303	0	600	m.	005	0	523	} s. s.
220	s. —	322	(s. s.)	430	(s. s.)	513	(s. s.)	305	
310	m.	501	} m.	214	s.	440	} s. s.	532	} s. s.
221	st.	330		601	0	105		702	
212	s. +	420	s.	413	m.	530	} s.	710	
311	s.	412	s.	512	m.	700		334	} s.
400	(s. s.) ?	331	} s.	431	(s. s.)	324	} s. —		
302	st.	223		520	} m.	441	} s.		
003	0	421	} s. +	304		115		} s. —	
401	} m.	313		521	s. s.	612		s.	
103									

Nach dem was oben gesagt wurde, kann für die beiden Kristallarten nur die Klasse D_3 in Frage kommen. Die beobachteten Reflexe erfüllen nicht die Rhomboederbedingung, wodurch die Raumgruppe D_3^7 ausgeschlossen wird. Die Raumgruppen $D_3^3 - D_3^6$ erfordern die Auslöschung von $00l$ wenn l nicht durch 3 teilbar ist. D_3^1 und D_3^2 erfordern keine solche Auslöschung. In den Drehphotogrammen von $K_2S_2O_6$ wurden 004 und 005 und wahrscheinlich auch 003 beobachtet. Diese Verhältnisse wurden auch durch Oszillationsphotogramme (Schwenkwinkel 10°) vollkommen bestätigt. In den Drehphotogrammen von $Rb_2S_2O_6$ wurden 002 und 004 mit Sicherheit gefunden. Unter diesen Umständen bleiben nur die Raumgruppen D_3^1 und D_3^2 übrig. D_3^1 ist aber nicht (wie auch nicht die schon ausgeschlossenen Raumgruppen D_3^3 und D_3^5) mit der Tatsache vereinbar, daß gemäß den Lauephotogrammen die digonalen Achsen parallel mit dem kürzesten Identitätsabstand der Basisebene (a) liegen. Unter diesen Umständen ist D_3^2 die einzig mögliche Raumgruppe.

Barnes und Hellwig beachteten offenbar nicht die Möglichkeit mit Hilfe der Laueaufnahmen zwischen D_3^1 und D_3^2 zu unterscheiden, sondern geben beide diese Raumgruppen als möglich an. Huggins und Frank scheinen keine Laueaufnahme erhalten zu haben und schließen D_3^1 erst nach einer längeren Diskussion der Intensitäten aus.

Macht man die Annahme, daß die S_2O_6 -Radikale im Kristallgitter abgeschlossene Gruppen bilden und ihre Zentren also Symmetriehauptgruppen nach Weißenberg enthalten, so können diese Zentren nur die Koordinaten besitzen, die nach Wyckoff mit (a), (b), (c) und (d) bezeichnet sind. In allen diesen Fällen muß das S_2O_6 -Radikal, wie es auch bei $Cs_2S_2O_6$ der Fall ist, eine trigonale Achse enthalten. Da zwei S_2O_6 -Radikale nicht auf derselben trigonalen Achse genügend Raum haben, kommt man zum Ergebnis, daß zwei Radikalzentren in der zweizähligen Lage (d): $\frac{1}{3} \frac{2}{3} u$; $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{u}$ liegen müssen, während das dritte Radikal der Elementarzelle sein Zentrum in einer von den einzähligen Lagen (a): 0 0 0 oder (b): 0 0 $\frac{1}{2}$ besitzen muß.

Die sechs Schwefelatome der Elementarzelle können dann nur eine zweizählige Lage (c): 0 0 u ; 0 0 \bar{u} zusammen mit zwei zweizähligen Lagen (d): $\frac{1}{3} \frac{2}{3} u$; $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{u}$ einnehmen.

Es kann gezeigt werden, daß die Intensitäten der Prismenreflexe nicht wiedergegeben werden können wenn Metallatome auf den trigonalen Achsen untergebracht sind. Außerdem wird der Platz auf diesen Achsen so knapp, daß schon dadurch eine solche Verteilung sehr unwahrscheinlich ist. Weiter ist es sehr unwahrscheinlich, daß alle Metallatome in derselben Basisebene liegen. Teils würde man dann stärkere Basisreflexe erwarten und teils wird dadurch die Verteilung der Metallatome zu ungleichförmig. Für die Metallatome bleibt dann nur entweder eine Verteilung auf die zwei dreizähligen Lagen (e) und (f) oder eine Verteilung in der sechszähligen, allgemeinen Lage (g) übrig.

Die 18 Sauerstoffatome nehmen sicher drei sechszählige Lagen (g) ein, und die ganze Struktur dürfte dann mit den folgenden allgemeinen Koordinatenausdrücken beschrieben werden können:

6 K oder Rb entweder in (g) oder in (e) + (f).

6 S in (c) + (d) + (d).

18 O in (g) + (g) + (g).

Hierbei bedeutet:

(c): 0 0 u	0 0 \bar{u}	(d): $\frac{1}{3} \frac{2}{3} u$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{u}$
(e): $u u 0$	0 $\bar{u} 0$ $\bar{u} 0 0$	(f): $u u \frac{1}{2}$	0 $\bar{u} \frac{1}{2}$ $\bar{u} 0 \frac{1}{2}$
(g): $x y z$	$y - x, \bar{x}, z$	$\bar{y}, x - y, z$	
	$y x \bar{z}$	$\bar{x}, y - x, \bar{z}$	$x - y, \bar{y}, \bar{z}$

Die Struktur enthält also 15 oder 14 Parameter, je nachdem die Metallatome in (g) oder in (e) + (f) liegen. Es scheint dem Verfasser als ob eine genaue Bestimmung aller dieser Parameter nur unter Zuhilfenahme von absoluten Intensitätsmessungen ausgeführt werden kann. Mit Hilfe der durch die Untersuchung von $Cs_2S_2O_6$ erhaltenen Kenntnisse über die Konfiguration des S_2O_6 -Radikals hat der Verfasser eine große Anzahl von aus geometrischen und chemischen Gründen wahrscheinlichen Strukturen untersucht, aber in keinem Fall war eine annehmbare Intensitätsverteilung zu erhalten.

Bei der Erörterung der Lauephotogramme wurde erwähnt, daß die Lauesymmetrie von $Rb_2S_2O_6$ sehr nahe D_{6h} ist, und daß also die Symmetrie des Metallatomgitters in $Rb_2S_2O_6$ wenigstens sehr nahe diese Lauesymmetrie besitzen muß. Liegen die Metallatome in (e) + (f), besitzt das Metallatomgitter ohne weiteres diese Lauesymmetrie, aber wenn die Metallatome in der Lage (g) verteilt sind, müssen Parameterspezialisierungen vorliegen um die höhere Symmetrie zu erklären. Folgende Spezialisierungen können eine solche Symmetrienerhöhung verursachen: $x = y$, $x = -y$, $z = 0$, $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$.

Wie schon erwähnt worden ist, haben Huggins und Frank schon eine Struktur für $K_2S_2O_6$ und $Rb_2S_2O_6$ vorgeschlagen. Sie nahmen die oben angenommenen allgemeinen Atomlagen mit den Metallatomen in (e) + (f) an, und gehen von einer Idealstruktur aus, wo die Parameter in (e) und (f) $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{2}{3}$ sind, wodurch die Metallatomlagen einer hexagonalen dichtesten Kugelpackung entsprechen. Die übrigen Parameter der Idealstruktur werden als Ergebnis einer geometrischen Diskussion erhalten. Mit dieser Idealstruktur erhalten sie angeblich eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten und behaupten nach einigen kleineren Parameterkorrekturen eine annehmbare Intensitätsverteilung erhalten zu haben. In der Tat entspricht die Idealstruktur einer kleineren Elementarzelle als die wirkliche und sie fordert demgemäß Auslöschung von allen Reflexen für welche $h - k$ nicht 0 oder mit 3 teilbar ist. Überhaupt kann es hier nicht von einer annähernden Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten die Rede sein. Mit den genannten Parameterkorrekturen wird zwar die richtige Zellengröße erhalten aber von einer annehmbaren Intensitätsverteilung kann noch nicht gesprochen werden.

Huggins und Frank schätzen die Intensitäten der Prismen- und Basisreflexe und berechnen daraus relative Werte des Strukturfaktors $|S|$, die sie mit F bezeichnen. Die Übereinstimmung mit den berechneten F -Werten ist sehr gut, aber so weit der Verfasser finden kann, muß bei

den letzteren irgendeine Fehlrechnung vorliegen. Der Verfasser hat unter Benutzung der von Huggins und Frank angegebenen genauen Parameter die F -Werte der ersten Prismenreflexe von $K_2S_2O_6$ neu berechnet und dabei, wie aus Tab. III hervorgeht, in gewissen Fällen ziemlich verschiedene Werte gefunden. Kleinere Abweichungen rühren davon her, daß der Verfasser etwas andere Atom- F -Kurven verwendet hat (berechnet mit Hilfe der von James und Brindley in Z. Krist. 78, 470, 1931 angegebenen Werte), aber die größeren Abweichungen lassen sich nicht damit erklären. Auch ein Vergleich der mit den F -Werten des Verfassers berechneten Intensitäten mit den beobachteten Intensitäten zeigt, daß die Struktur von Huggins und Frank nicht zutreffend sein kann¹⁾.

Tabelle III.

$h k 0$	Huggins und Frank		G. H.		
	F ber.	F beob.	F ber.	I ber.	I beob.
100	3	0	0,9	0,09	—
110	75	54—85	58	102	st.
200	10	9	8,1	1,5	0
210	19	13—26	41	42	s.
300	92	72	94	84	st.
220	9	9—17	13	1,1	(s. s.)
310	34	30—56	11	1,4	m.
400	3	0	2,6	0,03	0
320	19	28—43	12	1,2	m.
410	6	14	14	1,4	(s. s.)
500	12	11	16	0,78	(s. s.)
330	67	37—68	92	24	s. +
420	12	15—22	55	17	s. s.

Um eine Möglichkeit zu erhalten, die Metallatomlagen separat zu bestimmen hat der Verfasser versucht die Kalium- und Rubidiumatome gegen schwerere Atome auszutauschen. Fock gibt an (loc. cit), daß $K_2S_2O_6$ $Tl_2S_2O_6$ bis zu einer Konzentration von beinahe 60 At.% lösen kann, und Versuche wurden darum ausgeführt solche Mischkristalle herzustellen. Pulverphotogramme von Kristallen, die aus Lösungen von verschiedenen Temperaturen zwischen 20° und 80° erhalten wurden,

1) In diesem Zusammenhang mag bemerkt werden, daß die Fig. 6 in der Arbeit von Huggins und Frank, welche die endgültige Struktur darstellen soll, eine weit niedrigere Symmetrie als D_3^2 besitzt. Mit den von Huggins und Frank angegebenen Parameterwerte bekommen in D_3^2 die Sauerstoffatome ganz andere Lagen.

zeigten keine Andeutung einer solchen Mischkristallbildung, sondern waren mit Photogrammen von Kristallen von reinem $K_2S_2O_6$ vollkommen identisch. Es wurde auch versucht die Rubidiumatome in $Rb_2S_2O_6$ teilweise durch Cäsium zu ersetzen aber auch hier ohne Erfolg. Soweit man aus den Pulverphotogrammen beurteilen kann, löst sich $Cs_2S_2O_6$ nicht in $Rb_2S_2O_6$. Bei etwa 50 At. % Cs existiert eine intermediäre Phase mit der äußeren Kristallsymmetrie C_{2v} , und aus Lösungen mit kleineren Gehalten von Cäsium kristallisiert diese Phase zusammen mit Kristallen von reinem $Rb_2S_2O_6$.

Zusammenfassung.

$K_2S_2O_6$ und $Rb_2S_2O_6$ kristallisieren isomorph in der Raumgruppe D_3^2 mit 3 Molekülen in der Elementarzelle.

Für $K_2S_2O_6$ sind die Achsenlängen $a = 9,756 \text{ \AA}$, $c = 6,274 \text{ \AA}$. Das Achsenverhältnis wird 0,6431 und die theoretische Dichte 2,30. Die Achsenlängen sind bei $Rb_2S_2O_6$ $a = 10,144 \text{ \AA}$, $c = 6,409 \text{ \AA}$. Hier wird das Achsenverhältnis 0,6318 und die theoretische Dichte 2,89.

Mit den Bezeichnungen von Wyckoff liegen die 6 Metallatome wahrscheinlich entweder in (g) oder in (e) + (f), die 6 Schwefelatome in (c) + (d) + (d) und die 18 Sauerstoffatome in (g) + (g) + (g). Die drei S_2O_6 -Radikale der Elementarzelle sind nicht alle strukturell gleichwertig, aber besitzen jedoch alle eine trigonale Symmetrieachse. Die Parameterbestimmung ist nicht gelungen. Die von Huggins und Frank vorgeschlagene Struktur dieser Salze kann nicht als zutreffend angesehen werden.

Stockholm, Inst. f. allgem. und anorg. Chemie der Universität.
Mai 1932.

Eingegangen 6. Juni 1932.

Über den Kristallbau von Doppelsalzen mit verschiedenartigem Anion¹⁾.

Von

H. Seifert in Berlin.

Inhalt.

I. Das Schichtenbauprinzip der Doppelsalze	274
II. Zur Deutung des Schichtenbaues als molekulare regelmäßige Verwachsung der Komponenten	277
III. Über makrokristallographische regelmäßige Verwachsungen in den fraglichen Systemen und ihre experimentelle Verifizierung	280
IV. Theoretische Klassifikation der Möglichkeiten molekularen Schichtenbaues unter dem Gesichtspunkt der Symmetrievergleichung der Strukturen	283
V. Verknüpfung der Erscheinung mit modernen wachstumskinetischen Ansätzen und ihre Deutung auf dieser Grundlage	287
VI. Andere Bautypen des vorgegebenen Doppelsalztypus und Diskussion neuer Fälle von Schichtenbau	294
VII. Zusammenfassung und Schluß	298
Systematik heteropolarer Kristallstrukturen unter wachstumsphysikalischem Gesichtspunkt	300

I. Das Schichtenbauprinzip der Doppelsalze.

Der rein praktischen Einteilung der Doppelsalze in solche mit gemeinsamem Anion der beiden Komponenten wie z. B. Dolomit

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ oder die Tutttonschen Salze $\overset{\text{I}}{\text{R}_2}\overset{\text{I}}{\text{R}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und in solche mit verschiedenartigem Anion wie z. B. Kainit $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ scheint wie physikalisch-chemisch so auch zunächst kristallchemisch keine weitere Bedeutung zuzukommen. Neuere Erfahrungen auf Grund röntgenographischer Strukturanalyse von solchen Kristallarten scheinen jedoch einen wesentlichen Unterschied im Aufbau beider Gruppen zu offenbaren.

Die erstgenannten zeigen in ihren Strukturen analog dem gewohnten Aufgeben des Molekülverbandes in typischen Ionengittern ein völliges

¹⁾ Inhaltlich bereits vorgetragen auf einer Sitzung der Ortsgruppe Berlin der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Januar 1932.

Aufgehen der Komponenten in der Kristallstruktur der Verbindung. Jede Einzelbaugruppe der Komponenten (A , B , C in $A_m B_n \cdot C_p B_q$) nimmt ihre Punktlage nach strengen Raumgruppenbedingungen ein. So kann ja z. B., abgesehen von den Änderungen in den Dimensionen und in der Symmetrie, die Dolomitstruktur aus der des Kalkspats abgeleitet werden, indem im Elementarrhomboeder $+4R$ das zentrale Ca -Ion durch Mg ersetzt wird. Daß die Gesamtstruktur des Dolomits mit CO_3 -Paketen abwechselnde Ionenschichten von Ca und von Mg aufweist, was für die Kinetik des Kristallwachstums unter den neuen Gesichtspunkten der Kossel-Stranski-Spangenberg'schen Ansätze von interessanten Folgerungen ist, sei hier nur angedeutet. Analoge Schichten ($Ca + Mg$), abwechselnd mit dem silikatischen Anteil, sind z. B. $//(100)$ der Diopsidstruktur nach B. Warren und W. L. Bragg vorhanden. Doch sind diese »Schichten« nicht anders wie die von Cl oder von $Na // (111)$ im Steinsalz. — Dieser Doppelsalztypus ist in gewisser Weise vergleichbar dem Strukturaufbau von Mischkristallen, wenigstens für diese Unterabteilung vom Typus des Dolomits. Die Theorie von G. Tammann über die Struktur von Mischkristallen stellt diese Analogie gedanklich noch weit mehr heraus als die übliche Auffassung.

Anders verhält sich anscheinend die zweite Gruppe von Doppelsalzen, als deren Prototyp die Chondrodit-Humitgruppe $x Mg_2 SiO_4 \cdot Mg(OH, F)_2$ hingestellt sei. Nach den Untersuchungen von W. H. Taylor und J. H. West¹⁾ können diese Strukturen bekanntlich aufgebaut gedacht werden aus Schichten von Olivin, getrennt durch Lagen, die (OH) bzw. F enthalten, oder, besser gesagt, bruzitartige Schichten MgX_2 , $X = O, OH, F$, m. a. W. als ein Schichtenbau der Komponenten nach einer singulären Ebene der Strukturen, hier (001) , bei dem die Verknüpfung durch die strukturelle Äquivalenz von O und (OH, F) (»Gitterträgerisomorphie«), jedoch mit regelmäßigem Eintreten an bestimmten Stellen der dichten Gitterträgerpackung in der Zelle, streng nach Raumgruppenbedingungen, zunächst besorgt erscheint²⁾.

Der Gedanke, eine Struktur dieses Doppelsalztypus geradezu als eine molekulare regelmäßige Verwachsung der Komponenten aufzufassen, hat gewisse Voraussetzungen, die erfüllt sein müssen, und zeitigt gewisse Folgerungen. Ihrer Untersuchung sind die

1) W. H. Taylor u. J. H. West, Z. Krist. 70, 461. 1929.

2) Ist in der allgemeinen Gruppenformel $x Mg_2 SiO_4 \cdot Mg(OH, F)_2$, x ungerade, so resultiert rhombische Struktur der Raumgruppe V_h^6 , für x gerade eine monokline in C_{2h}^5 .

folgenden Ausführungen gewidmet. Vor allem ist die Frage von Bedeutung, ob diese Auffassung Allgemeingültigkeit für alle Doppelsalze mit verschiedenem Anion der Komponenten wird beanspruchen können, und welche Kriterien man etwa für die Beantwortung dieser Frage wie überhaupt für den einwandfreien Nachweis eines solchen Schichtenbaues besitzt.

Zunächst seien noch einige weitere bekanntgewordene Beispiele verzeichnet. In ähnlicher Weise wie die Humitgruppe erscheint der Staurolith aufgebaut als $2Al_2SiO_5$ (in der Form des Cyanit) + $Fe(OH)_2$ ¹⁾ In gleicher Weise denkt sich L. Pauling²⁾ die Chlorite schichtig nach (001) aufgebaut aus Glimmer- und Bruzitlagen.

Besonders aufschlußreich erscheinen der Strukturaufbau und die strukturellen Beziehungen der Glieder der Parisitgruppe, die zwar im exakten strukturtheoretischen Sinn noch nicht beschrieben werden konnten, deren im folgenden benutzte Grundzüge nach den Untersuchungen von J. Oftedal³⁾ jedoch als gültig angesehen werden dürfen. Dabei sind der vergleichenden Betrachtung wie dort stark hervortretende Pseudozellen der Struktur zugrunde gelegt⁴⁾. Es handelt sich um

- | | | |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Bastnäsit | $RF\overset{III}{CO}_3$; | $R = R = Ce, La, \dots\dots\dots$ |
| 2. Synchronit | $RF\overset{III}{CO}_3 \cdot CaCO_3$ | |
| 3. Parisit | $2RF\overset{III}{CO}_3 \cdot CaCO_3 = [RF\overset{III}{CO}_3 \cdot CaCO_3] \cdot RF\overset{III}{CO}_3$ | |

Die angegebenen Formeln sind Idealformeln, auf die die natürlichen Kristalle nie ganz stimmen aus Gründen, die z. T. noch durch die folgenden Betrachtungen ihre Erklärung finden. Nach Oftedal führen die Röntgendiagramme in befriedigender Weise zur Deutung eines ganz ähnlichen strukturellen Aufbaues in der folgenden Weise:

1. der Bastnäsit besitzt nach (0001) schichtigen Bau, in dem CO_3 -Pakete mit Ebenen abwechseln, in die die verbindenden Kationen mit der anderen Anionenart (F) zusammengedrängt erscheinen, Ebenen, die in nahe identischer Weise in der hexagonalen Struktur der einfachen Verbindung Tysonit RF_3 (in gleicher Pseudozelle⁵⁾) auftreten;

2. die höheren Glieder sind streng additiv schichtig nach (0001) aufgebaut; bei Synchronit wechseln Bastnäsitebenen ab mit Ebenen-

1) St. Náräy-Szabó, Z. Krist. 71, 403. 1929.

2) L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci. 16, 578. 1930.

3) I. Oftedal, Z. Krist. 78, 462. 1931 und 79, 437. 1931.

4) Die CO_3 -Gruppen sind dabei noch nicht genau lokalisiert; die exakte Beschreibung ihrer Lagen erfordert größere Zellen mit mindestens $a' = a\sqrt{3}$.

5) I. Oftedal, Z. physikal. Ch. 5, 272. 1929.

sätzen, die das Carbonat enthalten, bei Parisit die beiden vorigen in ganzen Schichtpaketen. Gemessen wurde für die drei Kristallarten

Bastnäsit	$c = 9,718 \text{ \AA}$
Synchsit	$c = 18,20 \text{ \AA}$
Parisit	$c = 27,93 \text{ \AA}$. —

Plausibel begründet erscheinen in einem solchen Aufbau Versuche über die Darstellung von »Metaparisit«, eines kristallographischen Abbauprodukts mit überaus parasitähnlichen Röntgenogrammen, nämlich des unter CO_2 -Austreibung so gut wie unverändert erhaltenen Kristallgerüsts¹⁾.

II. Zur Deutung des Schichtenbaues als molekulare regelmäßige Verwachsung der Komponenten.

Sollen die Doppelsalzstrukturen als molekulare regelmäßige Verwachsungen der Komponenten aufgefaßt werden können, so müssen sie als durch die Wirksamkeit derjenigen Regeln entstanden nachzuweisen sein, die man bei dem Studium der makroskopischen regelmäßigen Verwachsungen von zwei Kristallarten allgemein erarbeitet hat. Dort lehrte die Erfahrung verschiedene Möglichkeiten²⁾. Bei der Anwendung auf die hier behandelten Doppelsalze kann es sich naturgemäß um eine dreidimensionale Struktur analogie nicht handeln; ebenso möge mangels Erfahrung die noch etwas unsichere »eindimensionale Struktur analogie« vorläufig außer Betracht gelassen werden. Dann kann für das Zustandekommen des molekularen Schichtenbaues der Doppelsalze nur zweidimensionale Struktur analogie — vorläufig müssen wir nach allem auch sagen: samt Analogie des Bindungszustandes — als Ursache in Frage kommen.

Dabei werden zwei Hauptabteilungen zu unterscheiden sein:

I. Die beiden Komponenten besitzen eine Simultanebene, gebildet von Kationen oder Anionen. Es ist ersichtlich, daß dieser Fall beschränkt ist auf Doppelsalze mit entsprechenden gleichen oder doch »isomorphen« Ionen³⁾.

1) G. Aminoff, Geol. Fören. Förh. Stockholm 42, 291. 1920.

2) Vgl. etwa L. Royer, Bl. Soc. franç. Min. 51, 7. 1928 (Z. Krist. Ref. III, 367). — K. Spangenberg und A. Neuhaus, Chem. Erde 5, 437. 1930; aber auch E. Herlinger und C. Gottfried, Festschr. V. Goldschmidt 1928, S. 127.

III

3) Vgl. R und Ca in der Parisitgruppe, von Anionen O^{--} und $(\text{OH})^-$.

II. Es liegt keine Simultanebene vor. Hier sehen wir einige Unterfälle, die zweckmäßig zunächst bezeichnet seien nach bekannten Beispielen makroskopischer regelmäßiger Verwachsungen wie folgt:

1. Typus der Verwachsung $PbS-NaBr$, letztlich allerdings auf dreidimensionaler Struktur analogie beruhend, in wachstumskinetischer Hinsicht zu Mischkristallen überleitend, wie sich zeigen wird;

2. Typus der Verwachsung $NH_4Br-NaCl$ nach dem zweiten, von L. Royer¹⁾ neben dem gewöhnlicheren aufgefundenen Gesetz, Fälle der sog. polymeren zweidimensionalen Analogie, evtl. mit »Füllung vakanter Gitterpunkte«;

3. Typus der Verwachsung $KJ-CaCO_3(NaNO_3)$, in welcher Beziehung von hervorragendem Interesse sind die Ergebnisse von Vorversuchen von K. Spangenberg und A. Neuhaus mit Frl. E. Kijak²⁾: »anomale Mischkristalle mit farbloser Anfärbung« von KJ mit bis 50% Gehalt an $NaNO_3$ ³⁾.

Es sei noch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß im Begriff der »Struktur analogie« die Wirksamkeit des Toleranzprinzips bei Verwachsungen enthalten zu denken ist, d. h. daß für die Entstehung gesetzmäßiger Verwachsungen hinsichtlich der strukturellen Vorbedingungen der Netze der Verwachsungsebenen (Parameterlängen, Maschenwinkel) gewisse Variationsbreiten zulässig sind.

In befriedigender Übereinstimmung mit den an den makroskopischen Verwachsungen gewonnenen Grunderkenntnissen ist in diesem Sinne in der Tat das Folgende, um nur einige Beispiele etwas genauer durchzuführen, festzustellen:

Selbst unser erstes Musterbeispiel stellt allerdings schon nicht den einfachsten und saubersten Idealfall I dar. Olivin besitzt in (001) eine zentrierte rechteckige Gittermasche von Mg -Ionen mit $a \cdot b = 4,75 \cdot 10,21 \text{ \AA}^2$, in sehr geringem praktisch vernachlässigbarem Abstand (unter dieser Mg -Grenzebene) liegt die nächste Massenebene mit den Schwerpunkten von O -Ionen in einer Anordnung zweier einander durchdringender rechteckiger Netze von $4,75 \cdot 10,21 \text{ \AA}^2$. In der Struktur von Bruzit findet man in (11 $\bar{2}$ 0) die völlig entsprechende Sauerstoffanordnung mit $c \cdot a \sqrt{3} = 4,73 \cdot 5,404 \text{ \AA}^2$, sowie ein analoges Netz der Mg mit gleicher relativer Lage zu den O ---, jetzt aber in genau derselben Ebene. Diese rechteckige Masche von $4,73 \cdot 5,4 \text{ \AA}^2$ bei Bruzit enthält demnach (1 Mg + 2 O), bei Olivin dieselbe (halbprimitive) gleichfalls (1 Mg + 2 O), jedoch mit anderer Lage der Hälfte der Mg .

Man kann also von einer Kationensimultanebene mit systematischen Lücken bzw. Füllungen an anderen Orten sprechen, man kann auch,

1) L. Royer, Bl. Soc. franç. Min. 51, 7. 1928.

2) K. Spangenberg und A. Neuhaus, Chem. Erde 5, 437. 1930.

3) Auf diese Beziehungen kommen wir gleichfalls später zurück.

bezieht man für Olivin die O -Ebene in die Kationenebene hinein, von einer die Verwachsung veranlassenden Aniongrenzebene sprechen. — Praktisch ist es in diesem Beispiel insofern noch weiter verwickelt, als bei Norbergit usw. in der Anionenebene an systematischen Stellen für O --des Olivins (HO)⁻ eintritt. Diese Veränderung des Feldes bedingt zugleich den veränderten Abstand in der Aufeinanderfolge der Ebenen (001) der Schichtstruktur; gegenüber Bruzit mit $d_{[11\bar{2}0]} = 1,56 \text{ \AA}$ tritt eine Abstandsverringerung auf $1,37 \text{ \AA}$ ein.

Im Staurolith finden wir einer Al - O -Grenzebene (100) des Cyanitkomplexes eine entsprechende Fe -(OH)-Ebene ($11\bar{2}0$) aufgelagert, wobei im Zusammenhang mit dem komplexeren Chemismus sich verständliche stärkere Deformationen für die resultierende Gesamtstruktur des Doppelsalzes ergeben. Das lehren die folgenden Zahlen, die sich auf die übereinstimmenden Teilgittermaschen der Einzelstrukturen beziehen. In diesem Fall kann nur von einer Sauerstoffsimultanebene gesprochen werden.

$Fe(OH)_2$:	Ebene ($11\bar{2}0$)	$c \cdot a \sqrt{3} = 4,47 \cdot 5,61 \text{ \AA}^2$
Al_2SiO_5 :	« (100)	$\frac{1}{2} b \cdot c = 3,86 \cdot 5,56 \text{ \AA}^2$
Staurolith:	« (010)	$\frac{1}{2} a \cdot c = 3,91 \cdot 5,63 \text{ \AA}^2$.

Für $Fe(OH)_2$ ist $d_{[11\bar{2}0]} = \frac{a}{2} = 1,62 \text{ \AA}$; demgegenüber beträgt der Abstand $\perp (010)_{st}$ der beiden genannten Sauerstoffebenen $d' = 1,55 \text{ \AA}$.

Für die Parisitgruppe genügt es, auf die bei allen ihren Gliedern wie auch der einfachen Verbindung Tysonit RF_3 vorhandenen, so gut wie völlig übereinstimmenden R - F -Ebenen (0001) mit $a = 4,095 \text{ \AA}$ und einem Abstand $R-F = 2,365 \text{ \AA}$ hinzuweisen¹⁾, desgl. auf die nahe strenge Additivität der c -Längen. — Die Beziehungen zu den Calciumcarbonatstrukturen im Sinne der Verwachsungsprinzipien sind nicht sichergestellt. Gleiche Anordnung der Ca -Ionen in (0001) wie die von R ist angesichts der nahen Übereinstimmung der Ionenradien verständlich. Bemerkenswerterweise besitzen auch Kalkspat und Aragonit ein ganz ähnliches hexagonales bzw. pseudohexagonales Netz mit $a = 4,98 \text{ \AA}$ bzw. mit

$$a \cdot \frac{d}{2_{[110]}} = 4,94 \cdot 4,68 \text{ \AA}^2 \text{ 2}).$$

1) Ganz streng und vollständig kann unser Aufbauprinzip am Bastnäsit nicht demonstriert werden, da über die Verbindung $R_2(CO_3)_3$ nichts bekannt ist. Der Bastnäsit müßte ja in diesem Sinne aufgefaßt werden als $RF_3 \cdot R_2(CO_3)_3 = 3 RFCO_3$.

2) Auffällig bleibt dabei aber die von Oftedal allein auf Grund der starken positiven Doppelbrechung der Kristalle angenommene und ernster Prüfung zu unterziehende Lage der Ebenen der CO_3 -Gruppen senkrecht zur Verwachsungsebene (0001).

III. Über makrokristallographische regelmäßige Verwachsungen in den fraglichen Systemen und ihre experimentelle Verifizierung.

Die Frage nach der Allgemeingültigkeit des vorgeschlagenen molekularen Schichtenbaues der Doppelsalze mit verschiedenen Anionarten, höchst interessant auch vom Standpunkt des Kristallwachstums, ist aufs engste verknüpft mit der Suche nach allgemein gültigen Kriterien für dessen einwandfreien Nachweis. Man wird derzeit sagen dürfen, daß die ideale Methode, die röntgenographische Strukturermittlung, nicht mit absoluter Gewißheit in diesem Sinne arbeitet, da insbesondere vielparametrische Strukturen mit gewissen Näherungsverfahren mit mehr oder weniger großer Wahrscheinlichkeit, die richtige zu sein, ermittelt werden. Es erscheint zudem stets wünschenswert, wenn es möglichst auch makrokristallographische Methoden der Nachprüfung und Beweisführung gibt.

Uns drängte sich daher die folgende, neuen Untersuchungen zugrunde zu legende Arbeitshypothese auf. Wenn die Komponenten eines Doppelsalzes in dessen Struktur blockweise vorhanden sein sollen, so müßten auch mikroskopische oder makroskopische regelmäßige Verwachsungen der Komponenten mit dem Doppelsalz und somit auch untereinander möglich sein.

Für die erörterten Beispiele liegen dahingehende Beobachtungstatsachen ja auch tatsächlich bereits vor.

Olivinkristalle verwachsen z. B. mit Zwillingen von Klinohumit nach (103) so, nach den durch O. Mügge¹⁾ vermittelten Figuren nach E. Scacchi unregelmäßig, daß $(100)_{Ol} \parallel (040)_{Kln}$ und $[100]_{Ol} \parallel [040]_{Kln}$ liegt. Eine Komponente verwächst also mit dem Doppelsalz so, wie sie im Strukturgebäude desselben block- oder schichtweise enthalten ist, »parallel«. Es wäre wichtig, eingehend nachzuprüfen, ob die beobachtete Verwachsung wirklich unregelmäßig ist.

Zu bekannt und unter diesem Gesichtspunkt bereits bearbeitet ist die gesetzmäßige Verwachsung von Staurolith und Cyanit, als daß wir hierbei länger zu verweilen brauchten²⁾. Auch die von Glimmer und Chlorit sind hier zu nennen³⁾.

Von Bastnäsit⁴⁾ gibt es neben fraglos eigenen Kristallen (Pikes Peak, Madagaskar) häufiger »homoachse Pseudomorphosen« nach Tysonit (nach Lacroix auf Grund hochhydrothormaler Einwirkung von Kohlensäure) mit $(0001)_B \parallel (0001)_T$ und $[0001]_B \parallel [0001]_T$. Die Grenze zwischen beiden ist dabei nach R. Koechlin scharf und unregelmäßig. Auch Parisit und Synchisit, der wohl ein weiteres Einwirkungsprodukt auf Parisit darstellt, sind analog verwachsen; als Verwachsungs-

1) Vgl. O. Mügge, N. Jb. Min. 16, 408. 1903. — K. Spangenberg und A. Neuhaus, Chem. Erde 5, 504. 1930.

2) Vgl. etwa Z. Krist. Ref.-Bd. III, 354.

3) O. Mügge, l. c. 427. K. Spangenberg und A. Neuhaus, l. c. 503.

4) Vgl. C. Hintze, Handb. d. Min. I, 8, 3411.

ebene ist anscheinend zuweilen sicher ermittelt (0001). Gewisse ganz gesetzmäßige Störungen in den Röntgendiagrammen, die auf eine »fremde« Substanz mit gewissen gleichen Dimensionen (a) zurückgehen, sind nach Oftedal auf solche innigen Verwachsungen zurückzuführen¹⁾. Die beim Parisit häufig beobachtete Teilbarkeit nach der Basis möchte Oftedal gleichfalls auf solche Parallelverwachsungen in lamellarer Form zurückführen.

Hinsichtlich einer experimentellen Inangriffnahme des vorliegenden Problems, sofern man in der Verifizierung makroskopischer Verwachsungen einen Beweis für den Schichtenbau sehen will, sieht man sich von vornherein folgenden großen Schwierigkeiten gegenüber.

Bei den mineralogisch gegebenen und interessantesten Systemen handelt es sich erklärlicherweise um Komponenten, die meist beide, zumindest aber doch eine zu den schwer löslichen Körpern gehören. Langdauernde Versuche von der folgenden Art wären hier etwa anzustellen. Man hätte die Fällung einer Komponente unter Keiminduktion auf »frischen«, also z. B. Spaltflächen des Doppelsalzes bzw. der anderen Komponente zu erzeugen; die dabei angewendeten Lösungen müßten von so starker Verdünnung sein, daß beim Mischen noch kein Niederschlag entsteht, sondern erst beim Verdunsten. In diesem Sinne könnten auch Diffusionsversuche angesetzt werden. Immerhin aber wird man den Erfolg solcher Versuche von vornherein recht skeptisch beurteilen und daher einen negativen Ausfall nicht als das Gegenteil der angenommenen Arbeitshypothese unbedingt beweisend ansehen. — Schmelzflußversuche leiden im allgemeinen an dem mißlichen Umstand, daß die Verfolgung von Kristallbildung und die eingehende kristallographische Untersuchung orientierter Aufwachsungen äußerst schwierig ist. — Sind alle beteiligten Kristallarten im gleichen Lösungsmittel mäßig oder gar erheblich löslich, so ist wiederum die Bewerkstelligung einer eindeutigen Abscheidung der gewünschten Art von zweifelhaftem Erfolg.

Ferner schränkt nun u. E. ein prinzipiell sehr wichtiges Moment die Beweiskraft eines negativen Ausfalls der üblichen Experimente gerade für die interessanten Mineralkristalle ein.

Die Doppelsalze unter den Mineralien mit wenigstens einer schwer flüchtigen bzw. unzersetzt flüchtigen Komponente sind bei hohen Temperaturen, evtl. auch hohen Drucken gebildet. Unter diesen Bedingungen gab es gemäß unserem Grundgedanken unter Beachtung gewisser Toleranzbreiten für Gitterlängen strukturanaloge Ebenen (oder gar Simultanebenen), so daß molekulare gesetzmäßige Verwachsungen entstehen konnten. Man berücksichtige nun aber die Änderung der Ionen-

1) Mikroskopisch war das Material homogen!

radien, somit von Ionenzentrenabständen in Strukturen mit der Temperatur, ein Moment, dem bei allen kristallchemischen Überlegungen bisher wenig Beachtung geschenkt und über das noch wenig bekannt ist. Es können für normale Erdoberflächentemperatur und somit dem ihr nahe liegenden Temperaturbereich, der für die üblichen Aufwuchsversuche aus Lösungen zunächst zur Verfügung steht, die gegenseitigen Toleranzgrenzen maßgebender Gitterlängen sehr wohl überschritten werden; Überschneidungen des Ganges der Ionenradien mit der Temperatur lassen sich voraussehen. Man erhält dann keine orientierte Aufwachsung mehr. Hier hätten dann etwa noch Experimente unter den Bedingungen der Hydrothermalsynthese einzusetzen¹⁾.

Das Fehlschlagen einiger schon angestellter Vorversuche über die regelmäßige Aufwachsung im üblichen Rahmen bei verschiedenen derartigen Systemen geht u. E. auf die obigen verschiedenen dargelegten Ursachen zurück. Wir sehen darin vorläufig keinen Anlaß, für solche Fälle das vorgeschlagene Bauprinzip der Doppelsalze eindeutig abzulehnen. Genannt seien hier u. a. Versuche der Aufwachsung von

1. NaF auf Leukophan $\text{CaNaBeSi}_2\text{O}_6\text{F}$, Spaltflächen²⁾,

2. NaF auf Melinophan $\text{Ca}_2\text{NaBe}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{F}$, Spaltflächen²⁾;

3. auf Leadhillit $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, Spaltflächen (001) mit Lösungen von KBF_4 . Dem lag hier die Erwägung zugrunde, daß unter den relativ leichter löslichen Verbindungen ABX_4 vom Baryttypus das Salz KBF_4 als das in den Gitterdimensionen dem PbSO_4 am nächsten liegende Salz am geeignetsten erschien³⁾. Auch hier war aber kein Erfolg beschieden. Der Grund für den Mißerfolg kann in diesem Fall nicht eindeutig in einer der genannten Ursachen erblickt werden; Leadhillit ist auch eine Mineralbildung von relativ niedriger Temperatur.

1) Auf diese wies mich ganz besonders Herr Professor Dr. W. Eitel in der Diskussion (Januar 1932) hin.

2) W. H. Zachariasen hat vor nicht langer Zeit (d. Z. 74, 226. 1930) diesen beiden Mineralien eine mit der hier angenommenen Auffassung nicht verträgliche Struktur zugeschrieben. Der kritische Vergleich vorliegender Analysendaten und der Vergleich mit Melilith von der Idealformel (Akermanit) $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ und Gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ führte ihn auf die einfache und bestechende Summenformel $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{-Be}(\text{Si}, \text{Al})_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_7$. Einige röntgenographisch ermittelte Ähnlichkeiten beider Kristallarten mit dem Akermanit beheben vorläufig nicht alle Bedenken gegen eine solche Formel. Die neue Formulierung verweist beide in die Gruppe von echten Fluoroxyverbindungen. Die bisherigen Erfahrungen, insbesondere auch rein chemische, für diese Klasse von Verbindungen lassen solche Typen bei Si als recht unwahrscheinlich erscheinen (vgl. H. Seifert, d. Z. 81, 396. 1932).

3) Hierzu vgl. H. Seifert, Fortschr. Min. 14, 279. 1929 und eine demnächst erscheinende Abhandlung mit eingehenderen Daten.

Besonders mit Hinblick auf den zuletzt genannten Tatbestand erscheint es bedeutsam, daß eine orientierte Verwachsung der erwarteten Art sofort zu konstatieren war, wenn ein Doppelsalz unter den Mineralien gewählt wurde, das selbst in der Natur bei einer dem Laboratoriums-temperaturbereich sehr viel mehr angenäherten Temperatur gebildet zu werden pflegt. Bleichlorid lieferte nämlich regelmäßige Aufwachsungen auf Phosgenit $PbCO_3 \cdot PbCl_2$. Über diese Verwachsung soll an anderer Stelle eingehender berichtet werden. Es sei nur das Folgende bemerkt. Auf den Spaltflächen (001), der singulären Strukturebene des Doppelsalzes also, die man als Schichtebene in Anspruch nehmen würde, war bemerkenswerterweise die Aufwachsung unorientiert; nur in seltenen Fällen schienen einige Stengel des Bleichlorids nach den Spaltkanten [100] gelagert zu sein. Aber auf den dazu senkrechten Spaltflächen war der Erfolg sofort ausgezeichnet zu beobachten. — Eine regelmäßige Aufwachsung von Bleicarbonat auf Phosgenit gelang vorläufig nicht¹⁾. Sie wurde bisher zu bewerkstelligen gesucht aus stark CO_2 -haltigen Lösungen, in denen die Menge des gelösten Bleicarbonats wenigstens soweit gesteigert war, daß bei allmählich eintretendem Verlust der CO_2 durch Stehen an der Luft überhaupt eine deutliche Abscheidung beobachtet werden konnte. Doch gaben die gleichen Lösungen auf Cerussitkristallen, auf allerdings sehr schlechten »Spaltflächen« wie auch auf durch vorherige Anätzung »aktivierten« Oberflächen verschiedener kristallographischer Lage, ebenfalls keine regelmäßige Fortwachsung der Trägerkristalle. — Auch der Versuch einer Aufwachsung von Bleichlorid auf Cerussit unter analogen Umständen hatte kein positives Ergebnis. Doch zeigten sich hier auch Benetzungsschwierigkeiten.

IV. Theoretische Klassifikation der Möglichkeiten molekularen Schichtenbaues unter dem Gesichtspunkt der Symmetrievergleichung der Strukturen.

Versucht man, sich theoretisch einen Überblick über die möglichen Fälle schichtartigen Aufbaues von Doppelsalzen zu verschaffen, so sind die bisher erörterten Erkenntnisse über das Zustandekommen regelmäßiger Verwachsungen nur ein erster roher Ausgangspunkt. Für die Doppelsalzstruktur als das kristallographische Ergebnis der molekularen regelmäßigen Verwachsung nach Erfüllung der genannten strukturellen Vorbedingungen einschließlich des Toleranzprinzips ist die Symmetrie

1) Die z. T. sehr merkwürdigen natürlichen Pseudomorphosen von Cerussit nach Phosgenit aus Oberschlesien ergaben übrigens auch keinen Anhaltspunkt über ein Verwachsungsgesetz beider Mineralarten.

der Struktur der Komponenten maßgebend; und zwar gilt das in gleicher Weise für die Fälle I und II, jedenfalls wenn wir zunächst verlangen, daß die resultierende Gesamtstruktur wiederum strengen Raumgruppenbedingungen Genüge leisten soll. Das besagt m. a. W.: Der schichtweise Wechsel zweier so verbundener Komponenten $A_m B_n$ und $C_p D_q$ eines Doppelsalzes ($rA_m B_n \cdot sC_p D_q$) soll eine Zelle liefern vom Inhalt $z [rA_m B_n \cdot sC_p D_q]$, derart daß zrm , zrn , zsp , zsq gleichzeitig mögliche Zähligkeiten von Punktlagen einer Raumgruppe darstellen. Es eröffnen sich dann die folgenden Möglichkeiten.

A. »Homoachse Parallelverwachsungen« vom Typus der Parisitgruppe.

Beide Komponenten haben, als hinreichende Bedingung, gleiche Translationsgruppe Γ , sind somit wenigstens zum gleichen Kristallsystem gehörig¹⁾; dies ist möglich bei den Fällen I und II, 1 der früheren Einteilung. Die Schichtebene ist eine singuläre der beteiligten Einzelstrukturen und der resultierenden Struktur des Doppelsalzes und hat in allen die gleiche Bedeutung in symmetrischer Hinsicht (für Γ). Hier muß (theoretisch nicht vollständig, aber praktisch) Additivität der Gitterparameter in Richtung senkrecht zur Schichtebene vorhanden sein. Leicht möglich erscheinen hier nach wachstumskinetischen Überlegungen²⁾ alle Übergänge zu mikro- und makroskopischen regelmäßigen Verwachsungen und Durchwachsungen; an entsprechende Erfahrungen bei der Parisitgruppe z. B. sei hier nur erinnert.

B. Simultanebene bzw. die wegen analoger Netze als Verwachsungsebenen fungierenden Strukturebenen sind in den Strukturen der Komponenten von verschiedenem Charakter in symmetrischer Hinsicht. Selbstverständlich ist aber die ebene Symmetrie der Netze (immer in bezug auf Γ) die gleiche bzw. eine ähnliche, womit die Pseudosymmetrie einbezogen ist. Dies ist eine prinzipiell sehr wichtige, auf Grund des Toleranzprinzips ermöglichte Erweiterung erreichbarer Möglichkeiten. Analoga aus dem Gebiet der gewöhnlichen regelmäßigen Verwachsungen sind etwa Glimmer und kubische Salze wie RX ($X = \text{Halogen}$)³⁾, RPF_6 ⁴⁾; ein anderer denkbarer Fall: quadratähnliches Rechteck legt sich, »induziert«, auf Quadrat.

Ein vollständiges rechnerisches Schema der Symmetrie resultierender Strukturen bei zwei vorgegebenen der Einzelkomponenten

1) Mit der einen bekannten Ausnahme für die hexagonalen Kristalle.

2) Vgl. weiter unten.

3) Vgl. L. Royer, l. c.

4) H. Seifert, Fortschr. Min. 15, 70. 1934.

hier unter B dürfte sich schwierig gestalten und vorläufig unnötig sein, zumal die erlaubte Einführung von Pseudosymmetrie Komplikationen hervorruft. Zweckmäßig unterteilt man wohl nach den folgenden Möglichkeiten, indem es auf die relative Lage der vorhandenen ein- und zweidimensionalen Symmetrieelemente parallel und senkrecht zur »Schichtebene« ankommt; dabei mögen die Strukturen der Komponenten gleiche oder verschieden hohe Symmetrie besitzen. Es erscheint plausibel, die Verhältnisse vom Standpunkt derjenigen Komponente aus zu beurteilen, die auch schon in dem die Kristalle liefernden Medium die an Masse überwiegende ist; denn es scheint wenigstens nach der bisher gesicherten Erfahrung, als ob eine singuläre Ebene ihrer Struktur auch die Schichtebene des Doppelsalzes würde¹⁾.

a) *Die Symmetrie bleibt erhalten.* Beispiel: Die rhombischen Glieder der Chondrodit-Humitgruppe. Dies ist insbesondere wahrscheinlich auch in Fällen, wo die singuläre Ebene wirteliger Kristalle Verwachsungsebene ist. Entsprechende Beispiele aus dem Gebiet der makroskopischen gesetzmäßigen Verwachsungen wären Rutil-Eisenglanz und $KJ\text{-}NaNO_3$.

b) *Die Symmetrie wird erniedrigt.* Beispiel: Die monoklinen Glieder der Chondrodit-Humitgruppe.

c) *Die Symmetrie wird erhöht.* Beispiel: Staurolith.

Dieser letzte besonders interessante Fall bedarf noch weiter besonderer Erörterung. Sinngemäß mögen die Komponenten niedere Symmetrie, maximal rhombisch-holoedrische, besitzen. Es mögen nun die wirklichen Symmetrieelemente der beiden Teilstrukturen, wobei es genügt, Achsen parallel und Symmetrieebenen senkrecht zur Schichtung zu betrachten, auf Grund der strukturellen Gegebenheiten windschief zueinander liegen, also wenigstens weder parallel noch senkrecht zu einander, so daß auch molekulare Zwillingsbildungen denkbar sind.

Findet dann eine abwechselnde Schichtung der beiden Komponenten fortdauernd in dem gleichen, einmal angefangenen Drehungssinn (des Winkels entsprechender Symmetrieelemente $\neq 90^\circ$) statt, so führt das zu Schraubenstrukturen höher symmetrischer, wirteliger Kristalle, die strengen Raumgruppenbedingungen genügen können, andernfalls, bei jenem Winkel gleich 90° , zu wirteligen Kristallen ohne Schraubenbau. Dies ist eine vollständige strukturelle Analogie, genauer eine Verfeinerung bis zu molekularen Dimensionen, aber auch eine Verallgemeinerung der bekannten Glimmerkombinationen. Beiderlei Drehungssinn ist im erst-

1) Vgl. jedoch die unten folgenden Überlegungen über das Fallenlassen dieser Bedingung.

genannten Fall natürlich gleich berechtigt, so daß bei so gebauten Doppelsalzen also rechte und linke Strukturen in Erscheinung treten müßten.

Als Beispiel könnte man etwa an den Phosgenit denken. Es erscheint mehr als zufällig, daß diese Kristallart mehrfach in dem starken Verdacht stand, in eine Symmetrieklasse erster Art zu gehören (D_4). Nun ist aber der exakte morphologische Nachweis nicht erbracht und gar optisches Drehungsvermögen nie beobachtet.

Die Frage nach der Symmetrie des Phosgenits und möglicher analoger Fälle kann aber darüber hinaus in einem anderen Sinn eine Lösung finden. Diese Lösung berücksichtigt die Tatsache, daß mindestens hier und da, häufiger oder seltener, eine solche Kristallart für die Individuen bestimmter Lokalitäten niedrigerer Symmetrie verdächtig ist. Aus der folgenden Überlegung ergibt sich dann, daß für sie letztlich eine strenge Zuteilung zu einer bestimmten Symmetrieklasse unzulässig wird. Man gelangt dabei zwangsläufig in Betrachtungen über das Kristallwachstum hinein, ohne sie aber an dieser Stelle bereits restlos zum Ende führen zu können.

Es erscheint nämlich im allgemeinen unwahrscheinlich, daß die fortgesetzte Auflagerung neuer Molekularschichten der Komponenten stets in dem gleichen, zufällig begonnenen Drehungssinn erfolgt. Ein solcher Vorgang mag unter bestimmten Umständen, bedingt durch den Zustand des die Kristalle liefernden Mediums und somit gerade alles andere als zufällig, geschehen, aber nicht in der Regel; daher würden Kristalle solcher Doppelsalze, wie es bei Phosgenit tatsächlich beobachtet scheint, nur hier und da Andeutungen einer solchen Symmetrie erster Art aufweisen. In gewisser Weise erinnern solche Überlegungen an manche früher von O. Mügge¹⁾ durchgeführte über die Bildung bestimmter Quarzwillinge.

Wahrscheinlich erscheint vielmehr im allgemeinen eine Abweichung von diesem »idealen« Baumotiv. Die wechselseitige Auflagerung der Komponenten, immer unter der Herrschaft des deformierend wirkenden Toleranzprinzips, wird einmal in dem einen, einmal in dem anderen Drehungssinn in statistischer, ungeordneter Folge geschehen. Molekulare Verzwillingung, durch die Pseudosymmetrie begünstigt, mag weiter komplizierend hinzukommen. Das Endergebnis ist dann zwar ein im großen und ganzen wirteliger Kristall, aber keiner mit optischem Drehungsvermögen. Ferner wird ein solcher Kristall strengen Raumgruppenbedingungen nicht mehr Genüge leisten. In optischer Hin-

1) O. Mügge, Cbl. Min. 1921, 641.

sicht wird er sich wohl anomal verhalten, nicht anders wie etwa z. B. die meisten Individuen des infolge verschiedener Einflüsse makro- und z. T. mikroskopisch, vielleicht noch feiner verzwilligten Pentaerythrit¹⁾. Solche Anomalien sind auch von Phosgenit nicht unbekannt.

Schreiten wir eine Stufe weiter fort! Wir lassen die Bedingung fallen, daß eine singuläre Ebene der Struktur der Hauptkomponente Schichtebene des bildungsfähigen Doppelsalzes werde. Vielmehr möge auf Grund der übrigen formulierten Bedingungen die zweite Substanz auf einem reinen Keimkristalle der ersten auf mehreren in symmetrischer bzw. pseudosymmetrischer Hinsicht gleich berechtigten Flächen gleichzeitig aufwachsen; die Aufwachsung möge sich dort in der zuletzt angedeuteten Weise lamellar wiederholen. Dann werden nicht wirteilige Kristalle, sondern solche von höherer, kubischer Symmetrie resultieren. Die strenge Strukturtheorie werden auch sie nicht mehr befriedigen. Stets beobachteter Sektorenbau und optische Anomalien sind in diesem Sinne sofort in die Augen springende charakteristische Merkmale. Als mögliches Beispiel sei hier etwa der Northupit angeführt. Auf die Möglichkeit, daß das Ergebnis eines derartigen Schichtenbaues auch ein wahrhaft pseudosymmetrisches Gebilde sei, sei ausdrücklich verwiesen. Hierüber kann zur Zeit nichts weiter ausgesagt werden.

V. Verknüpfung der Erscheinung mit modernen wachstumskinetischen Ansätzen und ihre Deutung auf dieser Grundlage.

Die Grundauffassung von dem Bauprinzip der hier behandelten Doppelsalze nötigt dazu, die angestellten Überlegungen in engste Verbindung mit den Vorstellungen über die Kinetik des Kristallwachstums zu bringen; ja diese Überlegungen konnten schon vorher ohne deren teilweise Einbeziehung gar nicht zum Abschluß gebracht werden, und unter wachstumskinetischem Aspekt erhält die Auffassung vom schichtenartigen Aufbau der Doppelsalzkristalle als molekularer regelmäßiger Verwachsung erst ihre rechte Würdigung und Bedeutung. Werfen wir noch einen Blick auf die Bildung eines solchen Doppelsalzkristalles unter dem Gesichtswinkel der neueren, von Kossel-Stranski-Spangenberg ent-

1) Noch unbeeinflußt von den hier entwickelten Vorstellungen hatte Verf. erst kürzlich als Résumé der neuesten morphologischen Untersuchung des Phosgenits von Monteponi durch Frh. G. Koch (N. Jb. Min. Beil. Bd. 59, (A) 97. 1929) das bezeichnet, daß es sich bei dieser Kristallart höchstens um eine sehr schwache Meroedrie handeln könne (Z. Krist., Ref.-Bd. III, 350). Diese neuere Problemstellung von »schwacher« und »starker« Meroedrie umfaßt also offenbar aus verschiedenen strukturellen Ursachen heraus heterogene Dinge; man denke an Fragen wie die der wahren Symmetrie von Sylvin, Pentaerythrit u. ä.

wickelten Vorstellungen¹⁾. Hier wie dort handelt es sich dabei um Ionengitter.

Wir erinnern uns dabei speziell noch einmal der folgenden Punkte im Rahmen dieser Vorstellungen.

1. Das Wachstum einer einzelnen Kristallfläche weist einen Rhythmus im Molekularen auf; er entsteht durch die Aufeinanderfolge zweier Teilvorgänge, der Keimbildung samt Anlagerung des Keims und eines »tangentiellen« Wachstums der begonnenen Netzebene, wobei dieser zweite Vorgang sehr schnell verläuft, der erste aber vergleichsweise geraume Zeit beansprucht, vom Abschluß eines der zweiten Art an gerechnet. Die Rückwirkung auf entsprechende Konzentrationsschwankungen im Außenraum in unmittelbarer Nähe der wachsenden Kristalloberfläche ist gegeben.

2. Die konsequente Verfolgung dieses Gedankens führte Spangenberg dazu, diesen Rhythmus für das Wachstum eines Mischkristalles aus gemischten Lösungen der Komponenten mit gemeinsamem Anion (Beispiel: Alaune) sich dahin auswirken zu lassen, daß ein im Molekularen feinlamellarer Bau der Mischkristalle entsteht; es sind Schichten mit einem rhythmisch wechselnden Gehalt der isomorphen Komponenten, wobei innerhalb der einzelnen Netzebene selbst jedoch die Verteilung der beiden eine durchaus statistische sein soll. Das kommt einer regelmäßigen Verwachsung im engeren Sinn isomorpher Körper innerhalb molekularer Dimensionen sehr nahe und ist in gewisser Weise vergleichbar dem strukturellen Aufbau der Doppelsalze vom Typus des Dolomits mit dessen abwechselnden (0001)-Lagen von *Ca* und *Mg*.

Es bedeutet offenbar nur einen nächsten kleinen Schritt, in völliger Analogie hierzu das Wachstum der schichtenartig aufgebauten Doppelsalze aus einem gleichen Rhythmus heraus zu verstehen. Als Beispiel: Sind in einem Medium nebeneinander vorhanden die Ionen Mg^{++} , $(SiO_4)^{''''}$, F^- , $(OH)^-$ und sind die strukturellen Voraussetzungen, wie früher dargelegt, erfüllt, so entsteht in rhythmischem Wechsel infolge der abwechselnd erfolgenden rhythmischen Verarmung des Mediums an den betreffenden Komponenten das schichtige Gebilde eines Doppelsalzes der Humitgruppe. *Cet. par.* gilt das alles auch für komplexere Zustände, wobei etwa auf den Staurolith zu exemplifizieren ist.

Doch ist in dieser Form diese Vorstellung des Wachstumsvorgangs zunächst nur für die singuläre Schichtebene als Wachstumsfläche zu verstehen wie etwa bei den Alaunmischkristallen für dessen als {111} auftretende Wachstumsflächen. Hier gilt es noch eine prinzipielle Schwierigkeit zu überwinden, die darin liegt, daß die Kristalle konvexe Polyeder sind, begrenzt auch noch von anderen Kristallflächen oder gar nur von anderen als der singulären Ebene der Schichtung dieser Strukturen. So hatten wir auch vorher unsere Überlegungen gewissermaßen nur vom

1) Vgl. etwa kurz d. Z., Ref.-Bd. III, 292—301.

Standpunkt des fertigen schichtigen Strukturgebäudes aus angestellt. Das war unvollkommen und bedarf der Ergänzung.

Die Lösung der Schwierigkeit, zu verstehen, wieso denn beim Wachstum eine molekulare Schichtung, auch durch den unendlich großen Kristall durchgehend, zustande kommt, sehen wir in der Verfolgung einiger von J. N. Stranski angebahnter Überlegungen. Stranski¹⁾ unterschied, wie er zunächst immer nur am einfachen Gitter des Steinsalzes exemplifizierte, zwischen vollständigen und unvollständigen Wachstumsflächen, d. h. solchen mit vollständig besetzten Oberflächennetzebenen und anderen, die wie bei Steinsalz außer (100) sämtliche übrigen Flächenstellungen Treppenbildungen aufweisen, also als von Subindividuen bedeckt vorzustellen sind; die Subindividuen sind begrenzt von Flächenelementen der vollständigen Flächenarten. Dabei können die unvollständigen Flächen unterteilt werden in gleichförmige und in ungleichförmige, je nachdem ob diese Subindividuen gleich oder verschieden groß sind. Schließlich sollen alle diejenigen Flächen, die beim Wachstum ihre äußere Gestalt bewahren, wiederholbar heißen, alle übrigen nicht-wiederholbar; zu ersteren können nur die vollständigen und von den unvollständigen die gleichförmigen gehören. (Die nicht-wiederholbaren Flächen vergrößern zwangsläufig beim Weiterwachsen, die wiederholbaren nur durch Schwankungserscheinungen und dadurch viel langsamer.)

Entspricht es nun nach dem Bisherigen dem Sinn und der strukturellen Bedeutung der Verwachungsfläche der Komponenten eines Doppelsalzes, eine vollständige Fläche zu sein, so wird weiter gefordert, daß die an einer Kristallart vorhandenen vollständigen Flächen ein vollständiges konvexes Polyeder ergeben²⁾. Am wahrscheinlichsten erscheinen vielleicht zu der singulären Ebene senkrechte Flächen, wie z. B. (10 $\bar{1}$ 0) bei hexagonalen Kristallen oder die Pinakoide bei rhombischen usw. Doch hängt das natürlich von der speziellen Struktur ab. Alle anderen auftretenden Wachstumsflächen sind unvollständige, ob wiederholbar oder nicht, an deren Subindividuen dann unter den vollständigen ebenen Elementen vor allem wiederum die singuläre Schichtebene des Doppelsalzes beteiligt ist. Für sie, gegebenen-

1) J. N. Stranski, Naturwiss. 19, 689. 1931.

2) Eine dankbar empfundene Diskussionsbemerkung von E. Herlinger stellte diesen von mir zunächst stillschweigend angenommenen Tatbestand als im Prinzip erst besonders zu behandelnde Aufgabe klar heraus. Bei Stranski ergab sich eine solche Schwierigkeit bisher nicht, da er nur mit dem hochsymmetrischen Steinsalz operierte.

falls auch für eine nicht als vollständige Fläche erscheinende Schichtebene, müssen dann mutatis mutandis alle bisherigen Überlegungen in der Abänderung Gültigkeit besitzen, daß bei einem Einzelschritt des Rhythmus eine ganze Blockschicht einer Komponente an jedem Subindividuum zur Ablagerung gelangt, somit bei dem Gesamtwachstumsvorgang eines solchen Kristalls die aufeinanderfolgenden Verwachsungsebenen der Komponenten durch die Gesamtstruktur als solche ungehindert hindurchsetzen. Insgesamt bleibt auch so ein dauernder Rhythmus in der Konzentration und Ablagerung der einen und der anderen Anionensorte erhalten.

Man bemerkt, daß im Zusammenhang mit diesen Anschauungen als erster Keim der reine Keim einer der beiden Komponenten notwendig gefordert wird, begrenzt von seinen vollständigen Flächen, bei der Humitgruppe also etwa von Olivin als der an Masse im kristallbildenden Medium überwiegenden Komponente mit (001) , (100) , (010) . Auf den Flächen der Zone $[001]$ dieses ersten Blocks erhält sich die Auflagerung der reinen Komponente von Anfang an nach ihren Gesetzen.

Unregelmäßigkeiten des Wachstums liegen durchaus im Rahmen des Möglichen und zu Erwartenden. Lokale Störungen können z. B. zeitweise zum »unregelmäßigen« Weiterwachsen einer Komponente inselweise oder in vollständiger Schicht führen. Das ergibt dann vergrößerte regelmäßige Einlagerungen von »Kristallen« der einen Art im Doppelsalz. Es sei hier nochmals an gewisse von I. Oftedal beobachtete Erscheinungen in der Parisitgruppe erinnert. Umgekehrt können z. B. Pseudomorphosen wie die von Bastnäsit nach Tysonit, vollständige oder unvollständige, leicht verstanden werden. Auch der experimentelle Nachweis dieses Doppelsalzaufbaues durch makroskopische regelmäßige Verwachsungen liegt in dieser Richtung. Bleiben die Störungen in molekularer Größenordnung, indem häufiger eine nicht sauber periodische Wiederholung in der Schichtung auftritt, so gelangt man in ein umfassendes Gebiet von Kristallen „unstöchiometrischer Zusammensetzung“ als Übergang zu Mischkristallen, wofür als Beispiel etwa die Spinelle mit Tonerdeüberschuß genannt seien.

Hier sehen wir zugleich die Brücke geschlagen zu den neuerdings wieder von K. Spangenberg und A. Neuhaus¹⁾ der Bearbeitung unterzogenen »anormalen Mischkristallen«, deren erste untersuchte Paare sich im Prinzip bereits als ganz ähnliche submikroskopische, vielleicht

¹⁾ K. Spangenberg und A. Neuhaus, Chem. Erde 5, 437. 1930. A. Neuhaus, *ibid.* 554.

bis molekulare regelmäßige Verwachsungen herausgestellt haben. Offenbar vermochten jedoch dabei diese Forscher nicht an durch die Struktur des sog. Wirts schichtig durchgehende Gebilde zu denken, wie aus Erörterungen über das Umwachsen und Überwachsenwerden der eingelagerten Komponenten beim Fortschreiten des Wachstums eines solchen Kristalls zu schließen ist. Als bemerkenswert hoben die Genannten¹⁾ die ihnen »merkwürdig« und weiter zu verfolgende Tatsache bei den Eisensalmiakten hervor, daß die Wachstumsflächen des Wirtkristalles nicht gleichzeitig die Einlagerungsflächen zu sein brauchten. Sie erhielten den Eindruck, wie es dort heißt, »wie wenn die Wachstumsebenen in molekularen Dimensionen aus Teilstücken der schräg zu ihnen verlaufenden Simultanebenen mit meist gleichatomiger Besetzung aufgebaut werden könnten.« Das ist gerade das, was in reinster Form hier bei den Doppelsalzen vorliegt, und was, wie vorher kurz dargelegt wurde, auf Stranskis Vorstellungen zurückgeführt werden kann.

VI. Andere Bautypen des vorgegebenen Doppelsalztypus und Diskussion neuer Fälle von Schichtenbau.

Es kann nicht als Zufall erscheinen, daß unter den bisher bekannten sicheren Beispielen für schichtigen Doppelsalzbau sich vornehmlich solche finden, deren neben einem Sauerstoffsalz vorhandene zweite Komponente eine hydroxydische bzw. *F*-haltige ist. Man ist versucht, in solchen Fällen die »Gitterträger«-Isomorphie der Ionen *O*, *OH*, *F* als tiefere Ursache anzusehen und gelangt so zu der Aussage, daß der »Anreiz« zu einer solchen regelmäßigen molekularen Verwachsung die (mehr oder weniger ideal gegebene) Möglichkeit ist, die Gitterträgerpackung »jenseits der Grenzfläche« ungestört fortzusetzen unter Berücksichtigung der wachstumskinetischen Notwendigkeiten, die vorher kurz diskutiert wurden. Es ergäben sich so auch Beziehungen zwischen Dichte der Packung und Wahrscheinlichkeitsgrad der Bildung einer solchen Komponentenverwachsung²⁾.

Das dargelegte Bauprinzip darf jedoch nicht zu einer allgemeinen Theorie des Kristallbaues basischer Salze schlechthin erweitert werden. Die Erfahrung an Silikaten lehrte

1) l. c. p. 514.

2) Hier zeigt sich klar die Notwendigkeit, wie sich auch durch häufige Diskussionen mit E. Herlinger immer deutlicher offenbarte, gewisse Gegensätze in den Standpunkten von Herlinger und Royer, auf die bisher nie deutlich hingewiesen ist, zu präzisieren und dadurch Fortschritte in der Erkenntnis über die wahren Ursachen regelmäßiger Verwachsungen zu erzielen.

offenbar bereits, daß auch noch andere Typen möglich sind, die indessen durch Übergänge verbunden scheinen, wie ja denn auch überhaupt der ideale Fall sauberer Schichtbildung nach allen vorangehenden Darlegungen außerordentlich selten eintreten wird. An der Grenze unseres Typus steht ein Fall, wie die Kristallstruktur der Amphibole, speziell des einfachsten, des Tremolits¹⁾, die kaum noch gedeutet werden kann als Schichtenbau von Diopsidkomplexen und $Mg(OH)_2$ nach (010), wiewohl die statt $2CaO$ in verdoppelter Diopsidzelle eingeführten $Mg(OH)_2$ -Fäden, die in der zusätzlichen Spiegelebene (010) liegen, insgesamt auch noch eine bruzitähnliche Lagerung in der Struktur besitzen²⁾. Immerhin gibt es ja auch noch die bekannten, unter unserem Gesichtspunkt gleichfalls sehr verständlichen Verwachsungen von Augiten und Hornblenden.

Weiter geht es in der Reihe dann etwa zu den in hohlen Kanälen // *c* sitzenden »basischen« Fäden von $(Mg, Fe)(OH)_2$ in der Vesuvianstruktur nach B. E. Warren und D. J. Modell³⁾. Endlich erscheinen z. B. Fluor, Chlor usw. in Strukturen wie der Apatitfamilie⁴⁾ und von Apophyllit⁵⁾ in einer Weise verteilt, die sich noch mehr von unserem Bauprinzip entfernt und allein aus Packungseffekten von Gitterträgerionen verstanden werden kann. Die durch die Untersuchungen von S. B. Hendricks und Gen.⁶⁾ aufgezeigten Zusammenhänge des Fluorapatits zu Apatiten mit CO_3 , H_2O , das Verhalten der Ultramarine mit ihren Einlagerungen *S*-haltiger Komponenten leiten über zu Verbindungen mit mehr oder weniger zeolithartigem Charakter der eingelagerten Komponente.

So zeigt sich auch hier wie überall, daß es keine scharfen Grenzen gibt. Doch enthebt uns das nicht der Notwendigkeit, scharf begrenzte, definierte Idealtypen aufzustellen und durch ihre klare Erfassung die Deutung der Gesamterscheinung vorzubereiten. Für zahlreiche noch ununtersuchte Doppelsalze wird mittels der verschiedenen Kriterien noch zu prüfen sein, welchem Typ sie angehören bzw. sich annähern. Durch diese Arbeiten erst wird sich ein genauer Überblick und eine vollständige Systematik aller Doppelsalze unter dem Gesichtspunkt ihres strukturellen Aufbaues gewinnen lassen.

1) B. E. Warren, Z. Krist. 72, 42. 1929.

2) Bei den Alkalihornblenden z. B. verwischt sich das Bild noch mehr, da hier diese Ebenen (010) die neu hinzugetretenen Kationen enthalten (B. E. Warren, Z. Krist. 72, 493. 1930).

3) B. E. Warren und D. J. Modell, Z. Krist. 78, 422. 1931.

4) St. Náray-Szabó, ibid. 75, 387. 1930.

5) W. H. Taylor und St. Náray-Szabó, ibid. 77, 146. 1931.

6) S. B. Hendricks, M. E. Jefferson und V. M. Mosley, ibid. 81, 352. 1932.

Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen über den Bautypus der Apatitfamilie beispielsweise war eigentlich schon nach den ersten röntgenographischen Untersuchungen von F. Zambonini und A. Ferrari¹⁾ vorauszusehen. Diese Forscher fanden nämlich bei dem Vergleich von Pyromorphit mit dem synthetischen Salz $Pb_3(PO_4)_2$ die folgenden Zahlenwerte für die Gitterdimensionen:

$$\begin{array}{lll} a = 9,66 \text{ \AA} & c = 7,11 \text{ \AA} & z = 3 (= 3Pb_3(PO_4)_2) \\ a' = 10,03 \text{ \AA} & c' = 7,39 \text{ \AA} & z = 2 (= 3Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2). \end{array}$$

Ersichtlich müssen, sollen zwei Komponenten zu molekularem Schichtenbau zusammentreten, beider Strukturen nur in den Dimensionen innerhalb einer Ebene innerhalb der Toleranzgrenzen übereinstimmen. Das überträgt sich auch auf das Doppelsalz. Besteht aber dann eine Ähnlichkeit (innerhalb der üblichen Toleranzbreiten) auch in der dritten Dimension bei gleichem oder auch nur affinem I' wie bei den Apatiten, so ist darin prinzipiell ein wichtiges Kriterium gegen Schichtenbau zu sehen. Es ist dies allgemein bei der Aufsuchung der Beziehungen von Doppelsalz zu Einzelkomponenten zu beachten. Gitterähnlichkeiten in 2, ja 3 Dimensionen auch über die Toleranzbreite hinaus mögen sonst ferner beobachtet werden; sie sind dann auch ein Anzeichen für nichtschichtenartigen Einbau der einen Komponente in das Gitter der an Masse überwiegenden (in den nunmehr kurz angegebenen Untertypen) unter einer entsprechenden Gitterdehnung.

In einer früheren Arbeit²⁾ wurde, wie wir meinen, erfolgreich versucht, die Konstitution zahlreicher echter Fluoroxysterbindungen dadurch aufzuklären, daß sie als Doppelsalze aufgefaßt und durch geeignete Zerlegung in solche Komponenten aufgeteilt wurden, mit deren mindestens einer sie kristallmorphologisch ähnlich waren. Als Beispiele sei nur erinnert an die pseudohexagonalen Salze $Na_5Zr_2F_{13}$

$$\begin{array}{ll} \text{mit der alten Doppelsalzauffassung} & 5 NaF \cdot 2 ZrF_4, \\ \text{mit der neuen Zerlegung} & 2 Na_2ZrF_6 \cdot NaF \end{array}$$

$$\text{oder } K_3U_2O_4F_7 \cdot 2 H_2O, \text{ gedeutet als } 2 KUO_2F_3(H_2O) \cdot KF$$

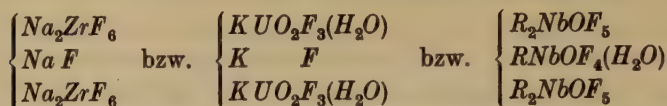
sowie an den Typus $5 RF \cdot 3 \overset{w}{Z}O_xF_{w-2x} \cdot H_2O$ (in alter Schreibweise), für $Z = Nb$ z. B.

$$5 RF \cdot 3 NbOF_3 \cdot H_2O = R_5Nb_3O_3F_{14} \cdot H_2O = 2 R_2NbOF_5 \cdot RNbOF_4(H_2O).$$

1) F. Zambonini und A. Ferrari, Rend. Acc. Linc. 7, 288. 1928.

2) H. Seifert, Z. Krist. 82, 15. 1932.

Mit der l. c. durchgeführten symbolischen Schreibweise



sollte zugleich zum Ausdruck gebracht werden, daß ein schichtartiger Bau dieser Doppelsalze angenommen wurde. Die in der hier kurz geschilderten Weise inzwischen schnell verbreiterte Erfahrungsbasis läßt diese letzte Auffassung bereits als zu eng und schematisch erscheinen, ohne daß dies den erkannten kristallchemischen Zusammenhängen Abbruch tut. In den meisten der genannten Fälle, in den soeben zitierten Beispielen z. B. bei den beiden ersten, wird es sich vielmehr strukturell um Einlagerungsverbindungen nach Art der Apatite, des Vesuvians oder ähnlicher Unterfälle handeln.

Anschließend seien zum Abschluß einige neue Beispiele diskutiert.

Nach den bisher vorliegenden röntgenographisch ermittelten Daten über Na_2SO_4 und das Doppelsalz $9Na_2SO_4 \cdot 2Na_2CO_3 \cdot KCl$, als Mineral Hanksit, dürfte dieses nach dem Schichtenbauprinzip aufgebaut sein. Hanksit hat nach B. Goßner und J. Koch¹⁾ in (0001) ein hexagonales Netz mit $a = 10,52 = 2 \cdot 5,26 \text{ \AA}$ (Raumgruppe C_{6h}^2), Na_2SO_4 aber besitzt nach W. H. Zachariasen und G. E. Ziegler²⁾ in der Spaltebene (010) ein pseudohexagonales Netz mit $a = 5,85 \text{ \AA}$ und $\frac{d}{2_{[101]}} = 5,685 \text{ \AA}$, wobei $[400] \wedge [101] = 59^\circ 2'$. Es muß dann offenbar eine Na -Simultanebene vorliegen. Makro- bzw. mikroskopische orientierte Aufwachsungen von Na_2SO_4 auf dem in gleicher Weise leicht löslichen Doppelsalz mit einer nur sehr unvollkommenen Spaltbarkeit nach der singulären Schichtebene gelangen mir übrigens vorläufig nicht. Die Gitterperioden senkrecht zur Schichtebene bei beiden Salzen weisen keine Beziehungen zueinander auf. — Selbst die provisorischen Angaben möglicher Atomverteilung in der Zelle bei B. Goßner l. c. tragen einem schichtartigen Aufbau schon weitgehend Rechnung: Schwerpunkte der CO_3 -Gruppen in Ebenen (001)₀ und (001)₁, wohingegen stark besetzte Schichten, (SO_4) und Na enthaltend, beiderseits dieser Ebenen sowie in Höhe $\frac{1}{4}c$ und $\frac{3}{4}c$ angesetzt sind. Die zwei K und Cl pro Zelle kommen in völliger räumlicher Trennung voneinander zum Einbau ins Gitter, ganz analog offenbar den Verhältnissen bei Apophyllit. Man beobachtet demnach hier die Übereinanderlagerung zweier Bauprinzipien in anschaulicher Weise.

1) B. Goßner u. I. Koch, Z. Krist. 80, 461. 1934.

2) W. H. Zachariasen u. G. E. Ziegler, ibid. 81, 92. 1932.

Da die künstlichen Kristalle de Schultens¹⁾ gut auf die einfachere Formel $4Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$ passen, wobei sie kontinuums-morphologisch nach den unvollständigen Daten so gut wie völlig identisch mit dem Hanksit scheinen, so ist die Annahme berechtigt, es handle sich um dasselbe nach (0001) schichtige Doppelsalz, jedoch mit einer Schicht, die je hexagonales Elementarparallelepiped 1 Molekül Na_2SO_4 enthält, weniger als der Hanksit²⁾. Seine Zelle muß dann, völlig vergleichbar den Verhältnissen beim Pyromorphit, das um die Dehnung durch eingelagertes KCl bei Hanksit zugleich verringerte Volumen besitzen, wobei das morphologische Verhältnis $a/c - c$ jetzt $\sim \frac{1}{8} b_{Na_2SO_4}$ verringert — etwa ungeändert bleibt; die angegebenen Dichten sind für Hanksit (nach B. Goßner) $\rho = 2,556$ und für de Schultens Kristalle $\rho' = 2,643$. Die Gitterdimensionen des einfacheren Doppelsalzes wären dann allerdings von denen des Na_2SO_4 noch etwas stärker abweichend. Für die angenommenen Verhältnisse berechnet sich $a' = 10,02 = 2 \times 5,01 \text{ \AA}$, $c' = 19,71 \text{ \AA}$.

Von Alkalisulfaten und SbF_3 werden mehrere Doppelsalze mit verschiedenem Verhältnis der Komponenten angegeben³⁾. Nach den bisherigen spärlichen Angaben ist Antimontrifluorid rhombisch-pseudo-hexagonal⁴⁾ und gliedert sich, wie aus den röntgenographisch bisher ermittelten Daten über Verbindungen des Typus RF_3 bereits gefolgert werden darf⁵⁾, auf Grund eines zu $0,90 \text{ \AA}$ angenommenen Ionenradius⁶⁾ in diese Reihe mit Gitterdaten ein, die innerhalb der üblichen Toleranzgrenzen mit denen der pseudo-hexagonalen Strukturebenen der Alkalisulfate übereinstimmen dürften. Molekulare regelmäßige Verwachsung auf Grund der Analogie eines ebenen Netzes der beiden Gitterträger O^{--} und F^- nach dem Muster Glimmer- RPF_6 ist dann gegeben. Es ist interessant zu bemerken, daß das Doppelsalz im Verhältnis $1:1$ auch hier wie bei der Humitgruppe die Symmetrie der an Masse überwiegenden Komponente bewahrt, wohingegen ein anderes $[3(NH_4)_2SO_4 \cdot 4SbF_3]$

1) de Schulten, C. r. 123, 1325. 1896; vgl. P. Groth, Ch. Kryst. 2, 380; C. Hintze, Handb. d. Min. I, 3, 4241. 1930.

2) Auf das Vorhandensein von optischen Anomalien, Sektorenteilung auf Basis und Prismenflächen können kristallmorphologisch keine Schlüsse aufgebaut werden, da diese Anomalien bei langsamem Wachstum in der Kälte fehlen sollen.

3) Vgl. P. Groth, Ch. Kryst. 2, 375 ff.

4) l. c. 1, 225.

5) F. Ebert, Z. anorg. Ch. 196, 395. 1931. J. A. A. Ketelaar, Nature 128, 303. 1931. O. Ruff u. E. Ascher, Z. anorg. Ch. 183, 183. 1929. I. Oftedal, Z. physikal. Ch. 5, 272. 1929 u. a.

6) E. Herlinger, Z. Krist. 80, 467. 1931.

eine Symmetrieveränderung erleidet, in diesem Fall die naheliegende Erhöhung zu der Symmetrie, in bezug auf die die beiden Komponenten als mimetisch zu betrachten sind.

Wenn ferner auch noch, was als die naheliegendste Annahme von unserem Standpunkt erscheint, die Existenz des Darapskits¹⁾ auf die molekulare regelmäßige Verwachsung der beiden Komponenten NaNO_3 und Na_2SO_4 auf der Grundlage der hier verzeichneten Daten gegründet werden darf, wobei infolge zusätzlichen Einbaues von einem Molekül Kristallwasser (pro Molekül des Doppelsalzes 1:1) möglicherweise eine weitere geringe Gitterdeformation auftritt, so wäre das auch für die Frage der Toleranzbreiten bei Verwachsungen nicht ohne Bedeutung. Die Daten sind die folgenden:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{ pseudohexagonal in } (010) \text{ mit } a \cdot \frac{d}{2}_{[101]} = 5,85 \cdot 5,68 \text{ \AA} \\ \text{NaNO}_3, \text{ hexagonal in } (0001) \text{ mit } a = 5,06 \text{ \AA}. \end{array} \right.$$

Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang der Dietzeit, nachdem schon früher B. Goßner und F. Mußnug²⁾ den einfachen Nachweis führen konnten, daß für die alte komplizierte Formel $8\text{CrO}_4\text{Ca} \cdot 7\text{J}_2\text{O}_6\text{Ca}$ die einfache mit einem Komponentenverhältnis 1:1 anzunehmen und daß in den praktisch analysierten Kristallen nur ein geringer Prozentsatz CaJ_2O_6 durch CaCrO_4 ersetzt ist, nicht anders wie Dolomite einen geringen Überschuß einer Komponente gegenüber der einfachen Doppelsalzformel aufweisen. Die Genannten machten auch darauf aufmerksam, daß anscheinend enge kristallographische Beziehungen zwischen dem Doppelsalz und einer seiner Komponenten, dem Lautarit CaJ_2O_6 , bestehen, was durch eine Transformation, die die wichtigen Flächen einfacher Indizes völlig unverändert läßt, besonders deutlich wurde:

$$\text{Lautarit: } a : b : c = 1,2662 : 1 : 0,6462, \beta = 106^\circ 22'$$

$$\text{Dietzeit: } a : b : c = 1,3826 : 1 : 0,6344, \beta = 106^\circ 32'.$$

Die röntgenographische Untersuchung³⁾ ergab hier jedoch zunächst eine Enttäuschung, wie denn auch bei der kurzen Diskussion der Befunde eigentlich wenig Positives sich ergab. Denn sie lieferte die folgenden Daten:

$$\begin{array}{lll} \text{Lautarit: } a_0 = 7,18 \text{ \AA} & b_0 = 11,38 \text{ \AA} & c_0 = 7,32 \text{ \AA}, \beta = 106^\circ 22' \\ \text{Dietzeit: } a_0 = 10,16 \text{ \AA} & b_0 = 7,30 \text{ \AA} & c_0 = 14,03 \text{ \AA}, \beta = 106^\circ 32' \end{array}$$

1) Vgl. P. Groth, Ch. Kryst. 2, 375 ff.

2) B. Goßner u. F. Mußnug, Cbl. Min. 1925, 101.

3) Dieselben, Z. Krist. 75, 410. 1930.

woraus sich jetzt die folgenden Achsenverhältnisse ergeben

$$\text{Lautarit: } a' : b' : c' = 0,631 : 1 : 0,643, \text{ also } \frac{a}{2} : 1 : c$$

$$\text{Dietzeit: } a' : b' : c' = 1,392 : 1 : 1,922, \text{ also } a : 1 : 3c.$$

Die Untersuchung des vorliegenden Falles von unserem Standpunkt wird jetzt erleichtert durch die Kenntnis der Gitterkonstanten auch der zweiten reinen Komponente, von CaCrO_4 ¹⁾, wohingegen die oben genannten Forscher, und zwar von ähnlichen Gedankengängen ausgehend, ohne jedoch die hier dargelegten Folgerungen zu ziehen, als Ersatz den Krokoit PbCrO_4 heranzogen, m. a. W. eine einer instabilen Modifikation des entsprechenden Kalziumsalzes wahrscheinlich zukommende Struktur, die in der Tat wiederum auffällige Beziehungen zu dem Lautarit aufwies. — Wir würden innerhalb der auf Grund der bisherigen Erfahrung üblicherweise angenommenen Toleranzgrenzen bleiben, wenn wir unter der Hypothese molekularer regelmäßiger Verwachsungen die Entstehung des schichtartig aufgebauten Doppelsalzes durch die folgenden ebenen Netze und ihre Ähnlichkeit als gegeben ansehen:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{CaJ}_2\text{O}_6, \text{ das an Masse überwiegende} & \\ \text{und bestimmende Salz} & (100) \quad c \cdot b = 7,32 \cdot 11,38 \text{ \AA}^2 \\ \text{CaCrO}_4 & (100) \quad a \times 2c = 7,10 \cdot 12,38 \text{ \AA}^2. \end{array} \right.$$

Für die resultierende Struktur des Doppelsalzes wäre dann eigenartigerweise die Schichtenebene eine irrationale $\parallel b$ und $\perp c$; die Blöcke der beiden Komponenten, $\perp (100)$ aufeinander gelegt — die Art der Verwachsung kann auch als eine innigere etwa nach Halb- oder Viertelblöcken vorgestellt werden —, ergeben hier als Dicke der Zellschicht in dieser Richtung

$$\begin{array}{rcl} \text{von Lautarit} & d_{(100)} = & 6,89 \text{ \AA} \\ \text{von CaCrO}_4 & d_{(100)} = & 7,10 \text{ \AA} \\ & \hline & \Sigma d = & 13,99 \text{ \AA}, \text{ wogegen} \\ \text{Dietzeit} & c = & 14,03 \text{ \AA} \end{array}$$

$b = 7,30 \text{ \AA}$ entspräche $a_{\text{CaCrO}_4} = 7,10 \text{ \AA}$ und $c_L = 7,32 \text{ \AA}$. Nur in der dritten Dimension²⁾ gibt es einige Schwierigkeit, die die ganze Angelegenheit noch nicht als völlig geklärt in unserem Sinne ansehen läßt. — Erwähnt sei, daß alle Rechnungen, denen die verführerische Annahme Goßners von einer dem Lautarit so wie der Krokoit verwandten mono-

1) J. H. Clouse, Z. Krist. **76**, 285. 1930.

2) Durch unsere Wahl wäre auch der durch röntgenographische Befunde strenger nicht fundierten Annahme von B. Goßner Genüge geleistet, daß im Doppelsalz die J - J -Komplexe anders als im Lautarit liegen, nämlich $\parallel(010)$ statt $\parallel[010]$.

klinen Modifikation zugrunde lag, zu keinem Resultat führten. Insbesondere erwies sich eine nach (040) von Lautarit bzw. von Dietzeit, stattfindende Schichtung als unmöglich.

Ein Doppelsalz von K_2CrO_4 und $HgCl_2$ ¹⁾ wäre auf der Grundlage der wie folgt gegebenen Gitterkonstanten²⁾ als eine Verwachsung nach unserem Northupittypus vorstellbar, sofern man die hierunter angeführten Netze als einander »induzierende« anerkennen will. Simultanebenen von Kationen bzw. Anionen sind ersichtlich nicht möglich.

$$\begin{array}{llll} K_2CrO_4 & a_0 = 5,92 \text{ \AA} & b_0 = 10,39 \text{ \AA} & c_0 = 7,68 \text{ \AA} \\ HgCl_2 & a_0 = 4,31 \text{ \AA} & b_0 = 5,94 \text{ \AA} & c_0 = 12,67 \text{ \AA} \\ \left\{ \begin{array}{ll} K_2CrO_4 \text{ in } (011) & a \cdot d_{10\bar{1}1} = 5,92 \cdot 12,92 \text{ \AA}^2 \\ HgCl_2 \text{ in } (400) & b \cdot c = 5,94 \cdot 12,67 \text{ \AA}^2 \end{array} \right. \end{array}$$

Zum möglichen Verständnis der »Keiminduktion« in diesem Fall sei vielleicht bemerkt, daß im KCl die K und Cl in (110)-Ebenen in einem Netz mit der Masche $a \cdot \frac{a}{2} \sqrt{2} = 3,138 \cdot 4,44 \text{ \AA}$ angeordnet sind,

wovon eine mehrfache Übermasche immerhin dem Netz der genannten Ebenen der beiden Komponentenstrukturen sehr nahe kommt. Enthält also das kristallbildende Medium Ionen beider Komponenten, so mag eine oberste K -Schicht eines K_2CrO_4 -Keims die Anlagerung der Cl »induzieren« gleichsam wie in KCl , die Cl dann die Hg zur Anlagerung wie im $HgCl_2$ -Kristall zwingen usf. im Zusammenhang mit dem Konzentrationsrhythmus im Medium nach den Darlegungen von Kapitel V.

Manche der diskutierten Beispiele³⁾ zeigen deutlich Anklänge an die anomalen Mischkristalle und stellen mit ihren Anomalien wohl »Übergänge« zu diesem vielleicht einfach als unsauberer Grenzfall aufzufassenden Typus dar. Wieweit in manchen Fällen schließlich doch auch »eindimensionale« Strukturanalogie eine ausreichende bestimmende Rolle spielen mag, muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

VII. Zusammenfassung. Schluß.

Doppelsalze mit gleichem (bzw. »isomorphem«) und mit verschiedenartigem Anion erscheinen kristallstrukturell verschieden. Als Prototyp der zweiten Art ist die Humit-Chondroditgruppe vorzuführen mit einem

1) P. Groth, Ch. Kryst. 2, 377.

2) M. Y. Colby, Z. Krist. 78, 168. 1931. W. H. Zachariasen und G. E. Ziegler, ibid. 80, 164. 1931. H. Brækken und L. Harang, ibid. 68, 128. 1928.

3) Zusatz während der Korrektur: Inzwischen wurde in dem Ammonsulfatsalpeter $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ ein besonders schönes Demonstrationsbeispiel aufgefunden. Aus Raumangel muß hier auf eine eingehende Darstellung verzichtet werden.

Schichtenbau der beiden Komponenten nach einer singulären Strukturebene. Es werden Voraussetzungen und Folgerungen der Auffassung diskutiert, diesen Schichtenbau als molekulare regelmäßige Verwachsung der Komponenten anzusehen. Bei den bisher bekanntgewordenen Beispielen stimmt das Tatsachenmaterial, wie gezeigt werden kann, gut damit überein. — Makrokristallographische regelmäßige Verwachsungen fraglicher Systeme aus dem Mineralreich existieren häufig. Die Möglichkeiten experimenteller Verifizierung solcher Verwachsungen sind aus verschiedenen Gründen (experimentelle Schwierigkeiten, Gang der Ionenradien und Gitterkonstanten mit der Temperatur) beschränkt; ein negativer Ausfall eines Experimentes unter den üblichen Bedingungen ist nicht durchaus beweisend gegen die Hypothese vom Schichtenbau. Es wurde eine regelmäßige Verwachsung von Phosgenit $PbCO_3 \cdot PbCl_2$ und Bleichlorid $PbCl_2$ aufgefunden.

Die verschiedenen theoretischen Möglichkeiten für Schichtenbau werden unter dem Gesichtspunkt der Symmetrievergleichung von Komponenten und Doppelsalz diskutiert. Von besonderem Interesse sind unter den mit Symmetrieerhöhung verbundenen Produkten wirtelige und kubische (? pseudokubische) Kristalle, z. T. mit schraubenartigem Bau, nach Art der Glimmerkombinationen auf optischem Gebiet.

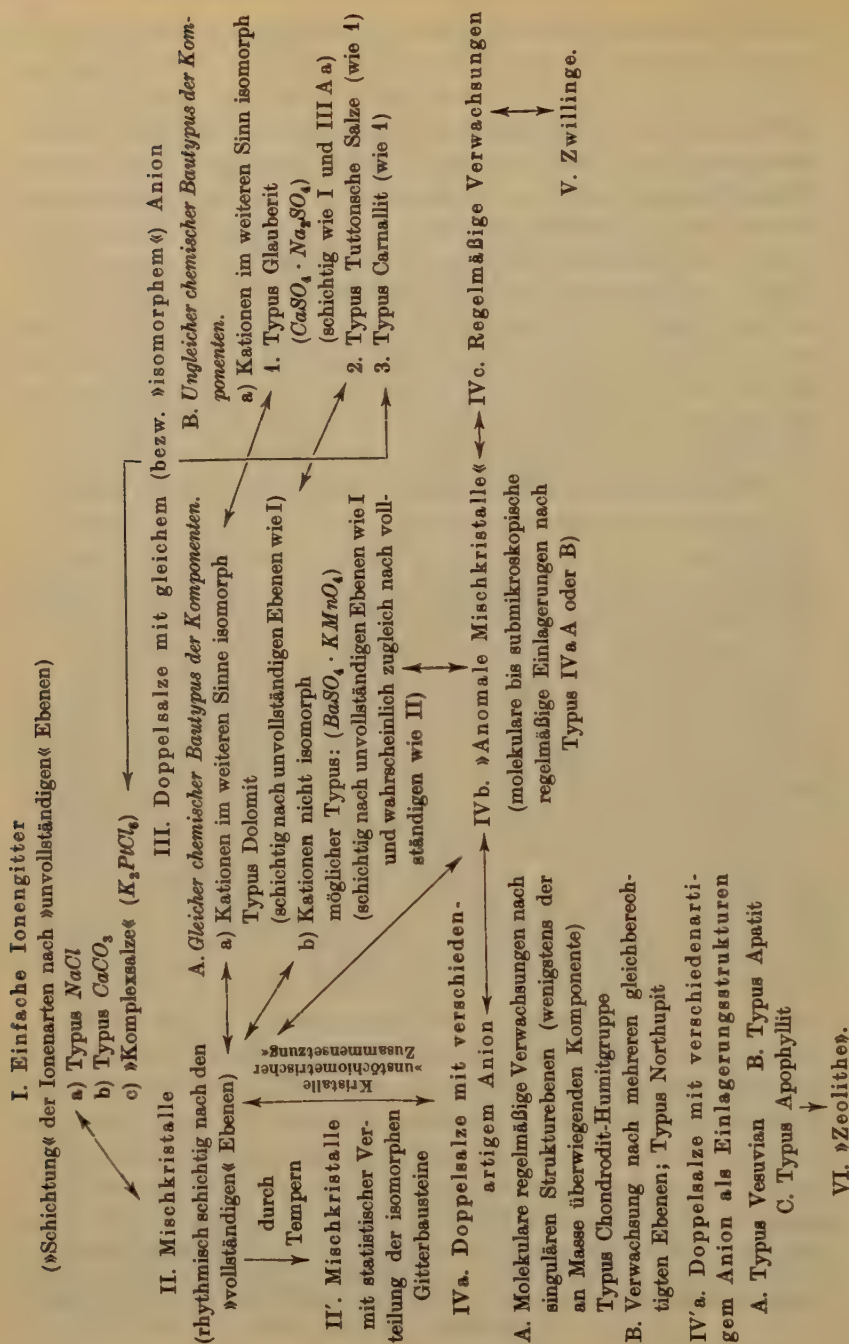
Schließlich werden diese molekularen Verwachsungen wachstumsphysikalisch gedeutet unter Zugrundelegung moderner wachstumskinetischer Ansätze. Es ergibt sich eine Verbindung hinüber zu den sog. anomalen Mischkristallen sowie über eine Gruppe von Kristallen »unstöchiometrischer Zusammensetzung« zu den eigentlichen Mischkristallen.

»Basische« Salze sind nicht durchweg nach dem Schichtenbauprinzip aufgebaut. Es gibt hier in verschiedenen Übergängen Typen von Einlagerungsstrukturen bis zu den Kristallarten von typisch zeolithischem Charakter hin. Demgegenüber kann eine Anzahl anderer Doppelsalze mit verschiedenartigen typischen Säureanionen erfolgreich unter dem Schichtenbautypus, wie erwartet, subsummiert werden.

Auf Grund der Überlegungen der vorliegenden Abhandlung ergibt sich schließlich noch die folgende Systematik heteropolarer Kristallstrukturen unter wachstumsphysikalischen Gesichtspunkten (Tabelle S. 300). Die Idealtypen des Schemas von den einfachsten bis zu den kompliziertesten hin bilden praktisch eine mehr oder weniger zusammenhängende Folge; die eingezeichneten Pfeile geben schon jetzt deutliche Übergänge an. Nähere Erläuterungen erübrigen sich hier.

Berlin, Mineralogisch-petrographisches Institut und Museum der Universität, im Mai 1932.

Eingegangen den 6. Juni 1932.



Strukturformeln für Ebenenteilungen.

Von

F. Haag in Stuttgart.

(Mit 2 Textfiguren.)

Schubnikow¹⁾ hat die Eulersche Polyedergleichung auf die Ebenenteilungen angewendet, wobei die Ebene als eine Kugel mit unendlich großem Radius anzusehen ist. Die Gleichung heißt jetzt

$$E + F = K. \quad (1)$$

Der Summand 2 verliert neben den unendlich großen Zahlen seine Bedeutung. Zum Beweis soll mit F. Laves²⁾ von einer Teilung der Ebene in lauter Dreiseite ausgegangen werden. Er zeigt, daß die Anzahl der Dreiseite doppelt so groß ist, als die der Ecken, daß also hier $E = \frac{1}{2}F$. Dies kann auch unmittelbar eingesehen werden: Legt man die 3 Winkel eines beliebigen Dreiseits nebeneinander, so entsteht ein gestreckter Winkel — eine halbe Ecke kommt also auf eine Fläche ($2R : 4R = \frac{1}{2}$). Die 3 ein Dreiseit begrenzenden Kanten dürfen nur hälftig gezählt werden, da jede an zwei Flächen angrenzt, also ist $K = \frac{3}{2}F$. Die Formel für eine Teilung nach Dreiseiten heißt also $\frac{1}{2}Fk_2$ oder $a_1F_2k_3$, wo kein Unterschied zwischen den Kanten besteht.

Für eine Teilung nach ungleichseitigen Dreiecken

$$aF_2klm. \quad (2)$$

Werden je 2 Dreiecke zu einem Vierseit vereinigt, so fällt jedesmal eine Kante weg, aber auch eine Fläche und Gleichung (1) bleibt bestehen.

Die Formel

$$\text{für beliebige Vierseite heißt } aFk_2 \text{ oder } a_2F_2klmn, \quad (3)$$

$$\text{für Fünfseite } a_3F_2k_5 \text{ — } (6R : 4R = \frac{3}{2}) \text{ — }, \quad (4)$$

$$\text{für Sechsstseite } a_2Fk_3 \text{ oder } a_4F_2k_6, \quad (5)$$

$$\text{für } n\text{-Seite } a_{n-2}F_2k_n. \quad (6)$$

1) Die russisch geschriebene Arbeit ist 1916 in den Mitt. der Akademie Wiss. Petrograd erschienen. S. 755.

2) Ebenenteilung und Koordinationszahl. Z. Krist. 78, 211. 1931.

Aus der Summe der Winkel im n -Eck im Verhältnis zum vollen Winkel folgt nämlich $\frac{2(n-2)R}{4R} = \frac{n-2}{2}$; dazu kommt F und k_n . Mit kongruenten »(3–6)-Seiten« lassen sich die regelmäßigen »Flächennetze« aufbauen. Homologe Punkte in diesen »Planteilungen«¹⁾ bilden regelmäßige Punktsysteme. Werden diese Punkte (Ecken) derart miteinander verbunden, daß die Verbindungsgeraden (Kanten) den Polygonseiten entsprechen, so entstehen neue Ebenenteilungen, die den Flächennetzen derart zugeordnet sind, daß die Flächenzahl der einen gleich der Eckenzahl der anderen ist. Sind bei den einen die Flächen (Gebiete) kongruent — spiegelbildlich gleich inbegriffen —, so sind es bei den anderen, den »Eckennetzen«, die Ecken. Die der Formel (6) dualistisch entsprechende lautet

$$\text{für } n\text{-Kante } f_2 A_{n-2} k_n. \quad (7)$$

Bei allen Strukturformeln sollen zuerst die Ecken mit kleinen und dann die Flächen mit großen Buchstaben geschrieben werden. Schubnikow hat a. a. O. die Eckennetze eingehend untersucht; wiederholt gewinnt er im Vergleich zu Fedorow²⁾ weitere Netze dadurch, daß er eine (oder mehrere) der n Kanten jeder Ecke wegläßt. Die Formel (7) heißt jetzt $f_2 A_{n-3} k_{n-1}$. Jedesmal, wenn eine Kante weggelassen wird, sind 2 Flächen zu einer einzigen vereinigt, während die Eckenzahl unverändert bleibt. Dualistisch entsprechend kann bei jedem Gebiet einer Plan-teilung eine Seite auf je 2 Flächen und damit auch eine Ecke verschwinden, wobei die Flächenzahl unverändert bleibt. Die erste Art der Änderung ist wiederholt in der Arbeit des Verfassers »Die Kreispackungen von Niggli«³⁾ zu beobachten (Fig. 1b). Hier sind die Wirkungsbereiche von Niggli durch Errichten der Mittelote von Verbindungsstrecken der Kreismittelpunkte konstruiert. Die hierher gehörigen Eckennetze sind gleichkantig.

Wenn nun im folgenden Strukturformeln für die 17 regelmäßigen Plan-teilungen und die ihnen zugeordneten Punktsysteme aufgestellt werden sollen, so wird dies in der von Niggli⁴⁾ eingehaltenen Reihenfolge geschehen. Dabei ist im allgemeinen von den genannten Änderungen abgesehen worden.

1) Die regelmäßigen Plan-teilungen und Punktsysteme. Z. Krist. 58, 478. 1923 u. 61, H. 3/4.

2) Die Planigone von Fedorow. Z. Krist. 63, 179. 1926.

3) Z. Krist. 79, 353. 1929.

4) Die Flächensymmetrie homog. Diskontinuen. Z. Krist. 60, 283. 1926.

I. C_1^I . a) Das Gebiet ist ein Parallelogramm, die Formel des Flächennetzes $aFkl$. Die Verbindungsstrecken homologer Punkte bilden das Eckennetz $fAxy$. Beide Netze sind kongruent.

b) Das Flächennetz besteht aus parallelseitigen Sechsecken: a_2Fklm ; das Eckennetz aus kongruenten Dreiecken: fA_2xyz .

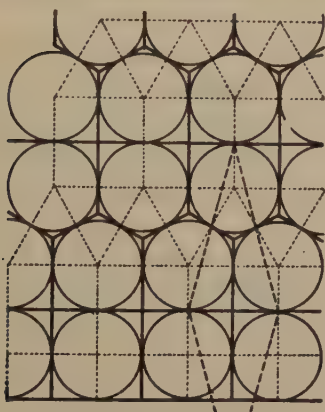


Fig. 1a.

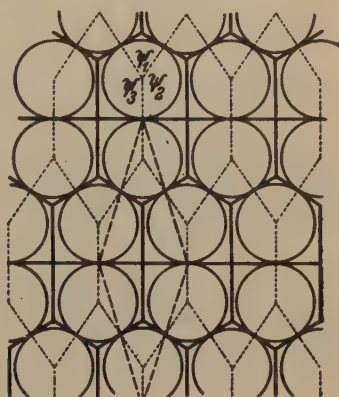


Fig. 1b.

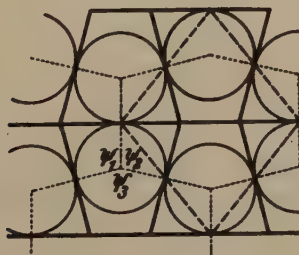


Fig. 1c.

Drei Flächennetze C_1^{III} mit den zugeordneten gleichkantigen Eckennetzen.

- 1a) $ab_2F_1k_1l_1m$ und $f_1AB_1x_1y_1z$ (Die Masche der Schiebungen ist durch gestrichelte Linien herausgehoben.)
 1b) f_2Axyz
 1c) $a_2F_1k_2lm$

II. C_2^I . Das Gebiet besteht aus einem Parallelogramm mit an 2 Parallelseiten angesetzten ungleichseitigen Dreiecken: $a_2b_2F_2k_2lmno$; das Eckennetz setzt sich aus je 2 Reihen von unter sich kongruenten Dreiecken zusammen: $f_2A_2B_2x_2yzuv$.

III. C_1^I . Die Ecken von je zwei spiegelbildlich gleichen Parallelogrammen liegen auf den beiden verschiedenen Arten von Symmetrieachsen:

abF_2k_2lm . Das Eckennetz besteht aus zwei verschiedenen Arten von Rechtecken: f_2ABx_2yz .

IV. C_2^{II} . a) Dem ein Parallelogramm darstellenden Mittelstück sind an 2 Parallelseiten kongruente Dreiecke so aufgesetzt, daß sie durch Gleitspiegelung zur Deckung zu bringen sind: a_2Fklm . Das Eckennetz setzt sich aus kongruenten Deltoiden zusammen, in denen die Symmetrielinien gezogen sind: fA_2xyz .

b) Dem ein Rechteck darstellenden Mittelstück sind an 2 Parallelseiten gleichschenklige Dreiecke angesetzt. Formeln $abFklm$ und $fABxyz$.

V. C_2^{III} . a) Das 5seitige Gebiet besteht aus einem Rechteck und einem gleichschenkligen Dreieck: $ab_2F_2k_2l_2m$; das Eckennetz aus Rechtecken, denen an 2 Parallelseiten kongruente gleichschenklige Dreiecke angesetzt sind¹⁾ (Fig. 1a).

b) Das Gebiet ist ein gleichschenkliges Trapez: $a_2F_2k_2lm$ (Fig. 1c).

VI. C_{2v}^{I} . Aus der Lage homologer Punkte ergibt sich, daß die 4 Eckpunkte des rechteckigen Gebietes die Schnittpunkte von vier verschiedenen Symmetrielinien sind: $abcdF_4k_2l_2m_2n_2$.

VII. C_{2v}^{II} . a) Das Sechseck mit 2 Paaren von gleitspiegelbildlich gleichen Seiten; b) ein Sechseck mit 2 Paaren von spiegelbildlich gleichen Seiten, das aus einem Rechteck, einem gleichschenkligen und einem ungleichseitigen Dreieck besteht. Formel für a) und b): $a_2b_2F_2k_2l_2mn$.

VIII. C_{2v}^{III} . a) Das ungleichschenklige Trapez: abF_2klmn .

b) Das aus einem Rechteck und einem ungleichseitigen Dreieck zusammengesetzte Fünfeck: $ab_2F_2k_2lmn$.

IX. C_{2v}^{IV} . Trapez mit zwei rechten Winkeln: $abc_2F_4k_2l_2m_2n_2$.

X. C_4^{I} . Das aus einem beliebigen Dreieck und zwei mit den Hypotenusen angesetzten rechtschenkligen (rechtwinklig-gleichschenkligen) Dreiecken bestehende Fünfeck: $abc_4F_4k_4l_4m_2$.

XI. C_{4v}^{I} . a) Das rechtwinklig-gleichschenklige Dreieck: $abc_2F_8k_4l_4m_4$.

b) Das sich aus acht solchen Dreiecken zusammensetzende Quadrat: aFk_2 .

XII. C_{4v}^{II} . a) Ein Viereck, das sich aus einem rechtschenkligen und einem beliebigen rechtwinkligen Dreieck mit gemeinsamer Hypotenuse zusammensetzt: $abc_2F_4k_4l_2m_2$.

b) Werden je 2 dieser Vierecke zu einem Pentagon vereinigt, so gilt die Formel: $ab_2F_2k_4l$.

1) Die dualistisch entsprechende Formel für das Eckennetz soll jetzt nicht mehr angeschrieben werden; sie kann aber als willkommene Probe dienen.

Beim Abzählen erweist sich die Masche der Schiebungen immer wieder als der geeignetste Ausschnitt von Ebenenteilungen.

XIII. C_3^I . Ein Dreimal-zwei ($3 \cdot 2$)-Seit, das so konstruiert werden kann, daß an die 3 Seiten eines beliebigen Dreiecks gleichschenklige Dreiecke mit dem Winkel 120° an der Spitze gelegt werden: $ab_2c_3F_3k_3l_3m_3$.

XIV. C_{3v}^I . a) Das gleichseitige Dreieck gibt die Formel af_2k_3 ; aber hier muß die Formel $abcF_6k_3l_3m_3$ heißen, denn homologe Punkte bilden das Eckennetz $f_6ABCx_3y_3z_3$.

b) Der aus zwei gleichseitigen Dreiecken bestehende hexagonale Rhombus liefert $abcF_3k_3l_3$.

XV. C_{3v}^{II} . a) Beim hexagonalen Viereck schließen die beiden gleichen Seiten den Winkel 120° , die beiden anderen 60° ein: $ab_2c_3F_6k_6l_3m_3$.

b) Bei der Konstruktion des ($3 \cdot 2$)-Seits wird statt des beliebigen Dreiecks von XIII. ein gleichschenkliges genommen: $ab_2c_3F_3k_6l_3$. Das ($3 \cdot 2$)-Seit setzt sich jetzt aus 2 hexagonalen Vierecken zusammen.

XVI. C_6^I . Das hexagonale Fünfseit entsteht, wenn über einer Seite eines beliebigen Dreiecks ein gleichseitiges nach außen und über einer anderen Seite ein gleichschenkliges Dreieck mit 120° an der Spitze, ebenfalls nach außen, konstruiert wird: $ab_2c_6F_6k_6l_6m_3$.

XVII. C_{6v}^I . a) Das rechtwinklige Dreieck mit Winkeln von 30 und 60° : $ab_2c_3F_{12}k_6l_6m_3$.

b) Zwei solche Dreiecke zu einem Deltoid vereinigt: $ab_2c_3F_6k_6l_6$.

c) Dieselben zu einem gleichschenkligen Dreieck mit 120° an der Spitze: $ab_2F_6k_6l_3$.

d) 4 Dreiecke zu einem Rhombus: $ab_2F_3k_3l_3$.

e) 6 zu einem gleichseitigen Dreieck: aF_2k_3 .

f) 12 Dreiecke zu einem Hexagon: a_2Fk_3 . Der Mittelpunkt des regelmäßigen Sechsecks ist ein mehrfacher Punkt, ein ($6 \cdot 2$)-Punkt, mit der Symmetrie C_{6v} . Mehrfache Punkte treten immer bei der Vereinigung mehrerer Gebiete auf. Sie sind in der erwähnten Abhandlung »Die Planigone von Fedorow« besprochen worden.

Weitere Formeln sind aus den gleichkantigen Eckennetzen abzuleiten, wenn der Unterschied zwischen den Kanten wegfällt. Als Beispiel diene die Formel für das Eckennetz C_6^I (Fig. 2). Sie lautet jetzt $f_6AB_2C_6x_{15}$, und wenn auch noch der Unterschied zwischen den gleichseitigen Dreiecken aufgehoben wird, $f_6AB_8x_{15}$. Das nun die Ecken, Flächen und Kanten unabhängig voneinander mit Teilchen besetzt sein können, so ist beiden Formeln zunächst das stöchiometrische Verhältnis P_2Q_5 zu entnehmen, der zweiten noch außerdem P_3Q_4 . Aber gewisse Eigentümlichkeiten der Struktur sind hier verwischt. Noch mehr ist dies im folgenden der Fall.

Die Fläche eines jeden der beschriebenen Gebiete kann mit einer beliebigen Anzahl von Teilchen besetzt werden, die Kanten ebenso; wird jetzt das Flächennetz mit Hilfe der Symmetriebedingungen der betreffenden Klasse aufgebaut, so ist immer noch jedes Gebiet von den benachbarten in der nämlichen Weise umgeben und die Möglichkeit, stöchiometrische Verhältnisse aus Ebenenteilungen abzuleiten, ist erheblich erweitert.

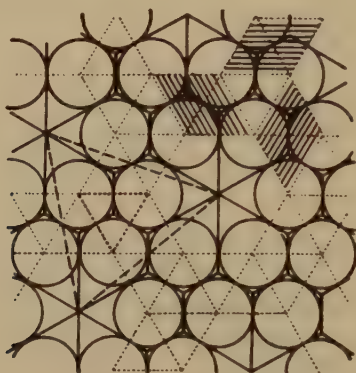


Fig. 2.

Flächennetz $C_6^I: ab_2c_3F_6k_6l_6m_3$ mit dem zugeordneten gleichkantigen

Eckennetz: $f_6AB_3C_6x_6y_6z_3$. (Die halbe Masche der Schiebungen ist durch gestrichelte Linien hervorgehoben.)

Formel für das durch die schraffierten Rhomben gebildete Eckennetz: $f_6AB_2C_3x_6y_6$.

Zusammenfassung.

Die Ebenenteilungen zerfallen in Flächennetze und Eckennetze, die sich dualistisch so entsprechen, daß sie in den Kantenzahlen übereinstimmen und daß die Flächenzahl der einen gleich der Eckenzahl der anderen ist. Regelmäßig heißen die Netze, wenn die Flächen (Gebiete) der ersteren und die Ecken der letzteren kongruent sind und wenn die Anordnung um jede der Flächen (Ecken) die nämliche ist wie um jede andere, spiegelbildlich gleich inbegriffen. Homologe Punkte in den Gebieten bilden die Ecken der Eckennetze. Für jede der nach ihren Symmetrieverhältnissen zu unterscheidenden 17 Klassen ist mindestens ein Gebiet beschrieben worden, mit dem das betreffende Netz aufzubauen ist; sind mehrere Gebiete genannt, so entstehen Unterklassen. Besondere Formen der Gebiete sind nicht berücksichtigt, dagegen Beispiele der Vereinigung von Gebieten angegeben worden. Für jede Klasse oder Unterklasse gilt eine besondere Formel, die sich nur einmal bei C_i^{II} a) für C_1^I b) wiederholt.

Anhang.

Für Raumteilungen gilt der Satz:

$$E + F = P + K,$$

Eckenzahl + Flächenzahl = Polyederzahl + Kantenzahl. Er soll an einigen Beispielen bestätigt werden.

1. Die Teilung nach Parallelepipeden liefert $E_1 F_3 P_1 K_3$.

2. Nach Dodekaedern (Rhombendodekaedern) $E_{1+2} F_6 P_1 K_8$.

3. Nach Oktaedern und Tetraedern $E_1 F_8 P_{1+2} K_6$.

Die beiden letzten Raumteilungen sind einander derart zugeordnet, daß die Ecken und Flächen der einen den Polyedern bzw. Kanten der anderen entsprechen. Die erste Teilung ist sich selbst zugeordnet.

4. Werden die Oktaeder durch die Achsenebenen in 8 Tetraeder geteilt, so entsteht eine Anordnung nach zwei verschiedenen Arten von Tetraedern $E_1 F_{4+6} P_{1+4} K_{3+3}$.

5. Die von P. Niggli und E. Brandenberger beschriebene Anordnung von in den abwechselnden Schichten parallelgestellten Tetraedern (Z. Krist. 79, 412. 1934) liefert $E_2 F_4 P_1 K_5$, aus der außer AB_2 noch weitere Formeln abzulesen sind.

6. Die Formel für die Teilung nach Prismen folgt aus der nach n -Seiten (den Grundflächen): $E_{n-2} F_2 K_n$ (Formel 6, S. 4). Auf je 2 Flächen kommen hier $(n-2)$ Ecken, ebensoviel auf je 2 Prismen, dazu bei diesen noch n Seitenflächen und $(n-2)$ Seitenkanten. Also lautet die Formel für die Teilung nach n seitigen Prismen

$$E_{n-2} F_{n+2} P_2 K_{2n-2}.$$

Homologe Punkte bilden das zugeordnete »Eckengitter«:

$$E_2 F_{2n-2} P_{n-2} K_{n+2}.$$

Die Teilung nach 3seitigen Prismen liefert:

$$E_1 F_5 P_2 K_4.$$

Nach den zugeordneten 6seitigen Prismen

$$E_2 F_4 P_1 K_5.$$

Je zwei 3seitige Prismen lassen sich zu einem 4seitigen vereinigen nach der Gleichung

$$E_1 F_5 P_2 K_4 - 2F - P - K = E_1 F_3 P_1 K_3.$$

Ein 4seitiges mit einem 3seitigen:

$$E_1 F_3 P_1 K_3 + E_{\frac{1}{2}} F_{\frac{5}{2}} P_1 K_2 - 2F - P - K = E_{\frac{3}{2}} F_{\frac{7}{2}} P K_4$$

zum 5seitigen Prisma $E_3 F_7 P_2 K_8$.

Eingegangen den 16. Juni 1932.

Zur Kenntnis des Kristallbaues einiger Kupfer-Zinnphasen.

Von

O. Carlsson und G. Hägg.

Einige intermediäre Phasen im System *Cu-Sn* sind röntgenographisch untersucht worden, wobei die von Bernal angenommenen Überstrukturen der Phasen ε und η bestätigt wurden. Für eine bei etwa 22 At.% *Sn* und 600° homogene Phase (γ') wird eine hexagonale Struktur gefunden, die analog wie die γ -Strukturen aus der kubisch raumzentrierten β -Struktur abgeleitet werden kann.

Seitdem Westgren und Phragmén¹⁾ vor einigen Jahren einen Aufsatz über das System Kupfer-Zinn veröffentlichten, sind einige neue Arbeiten auf diesem Gebiete erschienen, die zu der vorliegenden Untersuchung veranlaßt haben. Bernal²⁾ hat in einer vorläufigen Mitteilung über eine röntgenkristallographische Untersuchung von den zwei Phasen ε und η (Bezeichnungen nach Westgren und Phragmén) gezeigt, daß die Elementarzellen dieser Phasen größer sind, als sie früher angegeben wurden. Es handelt sich also in diesen Fällen um Überstrukturen. Später hat auch Linde³⁾ bei der ε -Phase eine Überstruktur angenommen, die aber eine andere als die von Bernal gefundene ist.

Hamasumi und Nishigori⁴⁾ haben neulich auf Grund sehr eingehender Untersuchungen ein Zustandsdiagramm des Systems *Cu-Sn* aufgestellt, das sich in dem Gebiet bei etwa 15—25 At.% *Sn* in mehreren Beziehungen von dem älteren Diagramm unterscheidet. U. a. ist von ihnen eine neue Hochtemperaturphase (von den japanischen Forschern ε , aber hier γ' genannt) gefunden, die in der Nähe von 22 At.% *Sn* bei etwa 600° ein kleines Homogenitätsgebiet besitzt.

Vorliegende Untersuchung wurde vorgenommen, teils um die Frage nach der Überstruktur der ε - und η -Phasen zu beantworten und teils um die Kristallstruktur der oben genannten neuentdeckten Phase zu bestimmen.

1) A. Westgren u. G. Phragmén, Z. anorg. Ch. **175**, 80. 1928.

2) J. D. Bernal, Nature **122**, 54. 1928.

3) J. O. Linde, Ann. Physik (5) **8**, 424. 1931.

4) M. Hamasumi u. S. Nishigori, Techn. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **10**, 131. 1931.

Die ϵ -Phase.

Die ϵ -Phase, die sehr nahe der Zusammensetzung Cu_3Sn homogen ist, wurde röntgenographisch zuerst von Bain¹⁾ untersucht. Bain war der Ansicht, daß die Phase ein Gitter hexagonaler dichtester Kugelpackung besitzt, und diese Auffassung wurde durch die späteren Untersuchungen von Westgren und Phragmén (l. c.) gestützt. Sie waren der Ansicht, daß die beiden Atomarten im gemeinsamen Gitter nach Zufall verteilt sind. Für die Kantenlängen der hexagonalen Zelle fanden sie bei der zinnreicheren Homogenitätsgrenze die Werte $a = 2,755 \text{ \AA}$ und $c = 4,319 \text{ \AA}$.

Wie schon erwähnt, besitzt aber die ϵ -Phase nach Bernal eine Überstruktur, die als Folge einer geordneten Verteilung der verschiedenen Atomarten auf die Gitterpunkte des einfacheren Gitters angesehen werden kann. Beschreibt man die hexagonale dichteste Kugelpackung mit Anwendung orthohexagonaler Achsen, so erhält man unter Verwendung der oben genannten Werte, die Achsenlängen $a = 2,755 \text{ \AA}$, $b = a\sqrt{3} = 4,772 \text{ \AA}$ und $c = 4,319 \text{ \AA}$. Bernal ist der Ansicht, daß in der Überstruktur die a -Achse dieser orthohexagonalen Zelle verdoppelt, die b -Achse verachtfacht und die c -Achse unverändert ist. Die Achsenlängen der dadurch entstehenden rhombischen Zelle werden also $a = 5,510 \text{ \AA}$, $b = 38,48 \text{ \AA}$ und $c = 4,319 \text{ \AA}$. In der Tat fand Bernal $a = 5,55 \text{ \AA}$, $b = 38,1 \text{ \AA}$ und $c = 4,33 \text{ \AA}$. Diese Zelle enthält 32 Atome.

Die von Linde beobachteten Überstrukturlinien werden von ihm unter der Annahme einer hexagonalen Elementarzelle gedeutet, die aus der hexagonalen Grundzelle durch Verdoppelung von sowohl der a - wie der c -Achse hervorgeht. Eine solche Überstrukturzelle enthält 16 Atome.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurden Kristalle der ϵ -Phase aus einer Legierung mit etwa 60 At.% Sn hergestellt, die vom Schmelzpunkt sehr langsam abgekühlt worden war. Laue-Photogramme dieser Kristalle zeigten deutlich eine rhombische Symmetrie.

Drehphotogramme mit den Rotationsachsen parallel zu den drei rhombischen Achsen wurden mit Cr - K -Strahlung aufgenommen. Das Photogramm mit der Drehachse parallel der Richtung $[100]$ zeigte eine deutliche Schichtlinie, die nur unter Annahme einer verdoppelten a -Achse erklärt werden konnte (wobei die Überstrukturschichtlinie die Ordnungsnummer 1 bekommt). Das Drehphotogramm um die Richtung $[010]$ zeigte, außer den Schichtlinien, die unter Voraussetzung der b -Achsen-

1) E. C. Bain, Chem. met. Eng. 28, 65. 1923.

länge 4,772 Å erklärt werden konnten, noch zwei schwach besetzte Überstrukturschichtlinien. Die Lagen dieser zwei Schichtlinien zeigen, daß sie mit den Nummern 1 und 9 bezeichnet werden müssen und daß die Achsenlänge der wirklichen *b*-Achse einer Verachtfachung der orthohexagonalen *b*-Achse entspricht. Ein Drehphotogramm um die Richtung [001] ergab keine Schichtlinien, die von einer Überstruktur in dieser Richtung herrühren konnten.

Reflexe, die nur unter Annahme der Bernal'schen Elementarzelle indiziert werden konnten, wurden auch innerhalb der »normalen« Schichtlinien gefunden. Dasselbe gilt für etwa 20 Extrareflexe, die in kräftig durchexponierten Pulverphotogrammen sehr deutlich hervortraten.

Durch die vorliegende Untersuchung ist also die Auffassung von Bernal bezüglich der Überstruktur der ε -Phase bestätigt. Dagegen ist es uns nicht gelungen, die Existenz der von Linde angenommenen Überstruktur nachzuweisen. Es war überhaupt nicht möglich, eine große Anzahl der von ihm gefundenen Überstrukturlinien wiederzufinden. Entweder existiert diese Überstruktur als eine zweite Möglichkeit, die nur unter ganz speziellen Verhältnissen auftreten kann, die bei unseren Darstellungsversuchen nicht verwirklicht wurden, oder die Extralinien, die von Linde beobachtet wurden, sind ganz oder teilweise Verunreinigungen zuzuschreiben. Sie gehören jedenfalls nicht den von uns untersuchten naheliegenden Phasen.

Die η -Phase.

Gemäß den Untersuchungen von Westgren und Phragmén besitzt diese Phase Nickelarsenidstruktur. Sie ist homogen bei etwa 45,5 At.% Sn und es läßt sich zeigen, daß die über die Formel CuSn hinaus überschüssigen Kupferatome in den Hohlräumen des Nickelarsenidgitters eingelagert sind. Für die Kantenlängen der hexagonalen Elementarzelle wurden die Werte $a = 4,190 \text{ Å}$ und $c = 5,086 \text{ Å}$ gefunden.

Nach Bernal zeigt sich die Überstruktur der η -Phase in einer fünffachen Verlängerung sowohl der *a*-Achse wie der *c*-Achse. Die wirkliche hexagonale Zelle enthält demnach 250 Kupfer- und 250 Zinnatome, wenn die etwa 50 in den Hohlräumen eingelagerten überschüssigen Kupferatome nicht mitgerechnet werden. Die Achsenlängen dieser Zelle werden $a = 20,95 \text{ Å}$ und $c = 25,43 \text{ Å}$ (Bernal beobachtete $a = 20,85 \text{ Å}$, $c = 25,1 \text{ Å}$).

Aus einer Legierung mit etwa 95 At.% Sn, die vom Schmelzpunkt sehr langsam abgekühlt wurde, wurden nach Behandlung mit Salzsäure

sechseckige Kristallnadeln der η -Phase ausgelöst. Die Laue-Photogramme der Kristalle zeigten hexagonale Symmetrie.

In einem Drehphotogramm mit der Drehachse parallel der Richtung [001] kamen Überstrukturlinien recht deutlich hervor. Ihre Lagen zeigten, daß die wirkliche c -Achse in Übereinstimmung mit Bernal's Befund fünfmal länger als die c -Achse der Grundstruktur ist. Von den α -Schichtlinien, die der großen Zelle entsprechen, konnten alle von der Äquatorlinie bis zur neunten Schichtlinie beobachtet werden.

Es wurde auch ein Drehphotogramm mit der Drehachse parallel der Richtung [110] aufgenommen, aber hier konnten, wahrscheinlich infolge einer allgemeinen Schwäche des Photogramms, keine Überstrukturschichtlinien beobachtet werden. Daß trotzdem auch die a -Achse, wie es Bernal gefunden hat, verfünffacht werden muß, zeigt das Vorhandensein von mehreren Reflexen im ersten Photogramm, die nur unter dieser Annahme indiziert werden können.

Es war nicht möglich, von der η -Phase scharfe Pulverphotogramme zu erzeugen, und es gelang darum nicht, in den Pulverphotogrammen etwaige Überstrukturreflexe hervorzubringen.

Auch bei der η -Phase ist also die von Bernal angenommene Überstruktur bestätigt worden.

Die γ' -Phase.

In der Einleitung wurde erwähnt, daß Hamasumi und Nishigori eine neue Hochtemperaturphase (von ihnen ε genannt) gefunden haben, die bei etwa 22 At. % Sn und 600° ein kleines Homogenitätsgebiet besitzt.

Versuche wurden ausgeführt, die γ' -Phase durch Abschrecken zu stabilisieren, um bei gewöhnlicher Temperatur davon Pulverphotogramme zu bekommen. Eine Legierung mit 21,8 At. % Sn wurde in einem evakuierten Quarzrohr vor dem Sauerstoffgebläse geschmolzen. Fein zerriebenes Pulver von dieser Legierung wurde im Vakuum 15 Stunden bei 595° homogenisiert und dann von dieser Temperatur abgeschreckt. Die Pulverphotogramme des abgeschreckten Pulvers zeigten Interferenzen, die nicht den früher bekannten angrenzenden Phasen zugeschrieben werden konnten. Die Photogramme waren aber dadurch gekennzeichnet, daß die stärkeren Linien beinahe dieselbe Lage besaßen wie die starken Linien der β - und γ -Phasen. In der Tabelle sind die beobachteten Intensitäten der Linien der γ' -Phase zusammengestellt. Das Photogramm (mit Fe - K -Strahlung aufgenommen) zeigte auch einige schwache Linien der γ -Phase, und in den Fällen, wo diese mit den γ' -Linien zusammen-

fallen, ist die Intensität der ersteren abgeschätzt und von der beobachteten Intensität abgezogen worden.

Es gelang, das Pulverphotogramm hexagonal unter Verwendung von den folgenden Konstanten der quadratischen Form zu indizieren:

Strahlung	A	B
$Fe-K\alpha_1$	0,02325	0,01513
$Fe-K\alpha_2$	0,02335	0,01520
$Fe-K\beta$	0,01913	0,01245

Hieraus berechnen sich die Werte der hexagonalen Achsen zu $a = 7,316 \text{ \AA}$ und $c = 7,854 \text{ \AA}$. Das Achsenverhältnis $c:a$ wird 1,073. Die Dichte des Kristallpulvers wurde pyknometrisch zu 9,00 bestimmt,

Tabelle I.
Beobachtete Intensitäten der γ' -Phase.

hkl	I beob.	hkl	I beob.	hkl	I beob.	hkl	I beob.
102	} m.	303	0	500	0	107	0
111		312	s. s.	305	0	512	s.
200	s. s.	400	0	501	0	423	s. s.
201	∇ s. s.	005	0	404	} s.	117	s.
112	m.	401	0	116		325	s. s.
003	∇ s. s.	105	0	413	} st.	504	} s.
202	s.	214	0	330		226	
103	s.	223	st.	206	s. s. s.	207	0
210	s. —	402	s. s.	502	s. s. s. ?	600	st.
211	s.	313	0	331	0	316	s. s.
113	st.	320	s. s.	420	s. s.	601	0
300	st.	115	∇ s. s.	225	s. s. s.	513	m.
212	} s. s.	304	s.	421	s.	430	0
301		321	s.	315	0	415	s.
203	m.	205	0	324	0	334	s.
004	∇ s. s.	410	0	332	0	431	0
104	s. s.	322	} m.	216	s.	424	s. s.
302	s. s.	411		422	0	602	0
220	s. —	403	0	503	m.	217	s. —
221	s.	224	0	510	0	520	0
213	st.	215	0	414	0	406	0
310	m.	314	} m.	511	s.	432	} s.
114	0	006		007	0	521	
311	s. s.	412	0	405	0	307	0
204	0	106	s. s.	306	st.	505	s. s. s.
222	0	323	m.	333	0		

und die hexagonale Elementarzelle enthält demnach 26 Atome, was einer theoretischen Dichte von 8,91 entspricht.

Die Photogramme der γ' -Phase geben den Eindruck, daß die Struktur der Phase, in ähnlicher Weise wie die der γ -Phase in engem Zusammenhang mit der raumzentriert kubischen Struktur der β -Phase steht¹⁾. Es zeigt sich auch, daß man die Struktur aus einem raumzentriert kubischen Gitter ableiten kann.

Ein raumzentriert kubisches Gitter kann mit hexagonalen Achsen am einfachsten dreifach primitiv mit den Basiskoordinaten 000 , $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$ beschrieben werden. Ist k die Kantenlänge des raumzentrierten Elementarkubus, so erhalten die hexagonalen Achsen in diesem Fall die Längen $a = k \cdot \sqrt{2}$ und $c = k \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}$. Die Elementarzelle, von welcher man wahrscheinlich bei der Diskussion der γ' -Struktur ausgehen muß, wird aus dieser Zelle erhalten, wenn man die längere Basisdiagonale als a -Achse wählt und dazu die c -Achse verdreifacht. Die Achsenlängen werden dann $a = k \cdot \sqrt{6}$ und $c = k \cdot \frac{3\sqrt{3}}{2}$. Das Achsenverhältnis wird $c:a = \frac{3}{2\sqrt{2}} = 1,061$. Dieser Wert ist nicht weit von dem für die γ' -Phase beobachtete Wert 1,073 entfernt.

Die so erhaltene große hexagonale Zelle enthält 27 Atome mit den Koordinaten:

000	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}0$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}0$	$0\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}0\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$
$00\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$	$0\frac{1}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}0\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$
$00\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	$0\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}0\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$
$0\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}0\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$			
$0\frac{2}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}0\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$			
$0\frac{2}{3}0$	$\frac{2}{3}00$	$\frac{1}{3}\frac{1}{3}0$			

Die Elementarzelle der γ' -Phase enthält aber nur 26 Atome, und man hat anzunehmen, daß die γ' -Struktur aus der raumzentriert kubischen β -Struktur gerade durch Ausfallen von einem der 27 Atome entsteht. In ganz analoger Weise wird ja die kubische γ -Struktur durch Ausfallen von 2 Atomen von 54 aus der β -Struktur abgeleitet. Durch das Ausfallen von einem Atom in dieser Weise entsteht sogleich die beschriebene große

1) Vgl. A. J. Bradley u. J. Thewlis, Proc. Roy. Soc. (A) 112, 678. 1926; A. J. Bradley, Phil. Mag. (7) 6, 878. 1928.

hexagonale Elementarzelle. Es ist vollkommen gleichgültig, welcher von den 27 oben genannten Atomen ausgelassen wird. Nach dem Ausfallen eines Atoms entspricht aber die Symmetrie des Gitters der Raumgruppe D_{3d}^1 und die gewöhnlicherweise gewählten Lagen der Symmetrieelemente dieser Raumgruppe werden erhalten, wenn das Atom 000 ausfällt.

Wenn ein Atom ausfällt, werden sicher die naheliegenden Atome gegen die entstehende Lücke mehr oder weniger verschoben. Im Folgenden wird angenommen, daß dabei die Symmetrie D_{3d}^1 beibehalten wird und daß die Atome sich also bei den Verschiebungen nur in den Richtungen der von der Symmetrie zugelassenen Freiheitsgrade bewegen.

In D_{3d}^1 müssen die Atome folgende Lagen annehmen (die Buchstaben geben die Lagebezeichnungen von Wyckoff an):

$$\begin{array}{llllll}
 \text{(c)} & \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0 & \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0 & & & \\
 \text{(e)} & 00s & 00\bar{s} & & & s = \frac{1}{3} \\
 \text{(h)} & \frac{1}{3} \frac{2}{3} t & \frac{1}{3} \frac{2}{3} \bar{t} & \frac{2}{3} \frac{1}{3} t & \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{t} & t = \frac{1}{3} \\
 \text{(k)} & uu v & 0 \bar{u} v & \bar{u} 0 v & u 0 \bar{v} & \bar{u} \bar{u} \bar{v} \quad 0 u \bar{v} \\
 & u = \frac{1}{3} & & v = \frac{1}{3} & & \\
 \text{(k)} & pp m & 0 \bar{p} m & \bar{p} 0 m & p 0 \bar{m} & \bar{p} \bar{p} \bar{m} \quad 0 p \bar{m} \\
 & p = \frac{1}{3} & & m = \frac{1}{3} & & \\
 \text{(k)} & qqr & 0 \bar{q} r & \bar{q} 0 r & q 0 \bar{r} & \bar{q} \bar{q} \bar{r} \quad 0 q \bar{r} \\
 & q = \frac{1}{3} & & r = \frac{1}{3} & &
 \end{array}$$

Die angegebenen speziellen Parameterwerte entsprechen der idealen raumzentrierten Atomanordnung.

Für die Verteilung der Kupfer- und Zinnatome auf die obengenannten Lagen gibt es mehrere Möglichkeiten, die diskutiert werden müssen. Um überhaupt eine solche Diskussion führen zu können, muß man annehmen, daß die Atome entweder statistisch ungeordnet auf die verschiedenen Lagen verteilt sind oder daß bei geordneter Verteilung ein Strukturkomplex nur von Atomen einer Art besetzt werden kann. In der Nähe des Homogenitätsgebietes der γ' -Phase (also in der Nähe einer Zusammensetzung von etwa 22 At. % Sn) kann die letztere Bedingung nur dann erfüllt werden, wenn die 26 Atome der Elementarzelle aus 20 Cu- und 6 Sn-Atome bestehen. Die Formel der Phase wird dann $Cu_{20}Sn_6$ mit 23,1 At. % Sn. Auch wenn diese Zusammensetzung nicht innerhalb des

1) D_{3d}^1 entspricht der höchstsymmetrischen Raumgruppe des genannten Gitters, welche jedoch durch gewisse geordnete Verteilungen von ungleichen Atomen auf die Untergruppen C_{3i}^1 , C_{3i}^1 , D_3^1 oder C_{3v}^2 erniedrigt werden kann. Da keine Möglichkeiten bestehen, diese Untergruppen vollständig zu diskutieren, wird hier nur die höchstsymmetrische, wahrscheinlichste Raumgruppe erörtert.

Homogenitätsgebietes der γ' -Phase liegt, so hat sie dann wahrscheinlich für die Struktur eine gewisse Bedeutung.

Für die Verteilung von 20 *Cu*- und 6 *Sn*-Atomen auf die obigen Lagen gibt es folgende 6 Möglichkeiten, wenn Strukturen mit teilweise ungeordneten und teilweise geordneten Atomen als unwahrscheinlich nicht berücksichtigt werden:

1. Alle Atome auf den verschiedenen Lagen statistisch ungeordnet verteilt.

2. 6 *Sn* in (c) + (h) und die 20 *Cu* in den übrigen Lagen.

3. 6 *Sn* in (e) + (h) und die 20 *Cu* in den übrigen Lagen.

4—6. 6 *Sn* in einer von den drei (k)-Lagen und die 20 *Cu* in den übrigen Lagen.

Um zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, wurden die Intensitäten der Prismenreflexe der verschiedenen Verteilungen berechnet und mit den beobachteten Reflexen verglichen. Es wird dabei angenommen, daß die Parameter *u*, *p* und *q* ihre Idealwerte (für alle drei = $\frac{1}{3}$) besitzen. Durch den Vergleich der Prismenreflexe wird man von den vertikalen Parameter unabhängig, die wahrscheinlich viel mehr als die horizontalen von ihren Idealwerten entfernt sind. In der Tabelle II sind die Intensitäten zusammengestellt.

Tabelle II.

<i>h k l</i>	I beob.	Ber. Intensitäten der Gruppierung			
		1.	2.	3.	4, 5, 6.
200	s. s.	4,2	35	3,0	3,0
210	s. —	3,9	34	2,7	2,7
300	st.	840	840	840	840
220	s. —	0,77	9,5	9,5	6,9
310	m.	1,3	12	0,90	0,90
400	0	0,47	4,4	0,33	0,33
320	s. s.	0,74	7,0	0,51	0,51
410	0	0,66	8,7	8,7	6,2
500	0	0,28	2,6	0,19	0,19
330	st.	186	186	186	186
420	s. s.	0,54	5,2	0,37	0,37
510	0	0,57	5,4	0,40	0,40
600	st.	248	248	248	248
430	0	0,78	7,2	0,54	0,54
520	0	0,95	13	13	9,1

Die Tabelle zeigt, daß mit großer Wahrscheinlichkeit die Möglichkeiten 3—6 ausgeschlossen werden können. Dagegen gelingt es nicht,

zwischen den Möglichkeiten 1 und 2 bestimmt zu entscheiden, obwohl die berechnete Intensitätsverteilung bei 2 mehr annehmbar scheint als bei 1. In der Absicht, auch zwischen 1 und 2 entscheiden zu können, wurden die Intensitäten aller Reflexe bei diesen zwei Gruppierungen unter Verwendung von den idealen Parameterwerten berechnet, aber in keinem Fall wurde eine befriedigende Intensitätsverteilung erhalten. Die Ursache ist wohl, daß die wirklichen Parameterwerte zu viel von den idealen abweichen. Ein Versuch durch Parameteränderung eine annehmbare Intensitätsverteilung zu bekommen, ist noch nicht ausgeführt worden.

Obgleich also die Struktur der γ' -Phase noch nicht in allen Einzelheiten festgelegt worden ist, hat die vorliegende Untersuchung gezeigt, daß sie in großer Analogie mit den kubischen γ -Strukturen aus einem raumzentriert kubischen Gitter abgeleitet werden kann. Wahrscheinlich ist wohl die Existenz dieser neuen hexagonalen Struktur, wie die der γ -Strukturen von einer gewissen Valenzelektronenkonzentration bedingt. Ist ihre Grundformel, wie es aus dem Gesagten möglich scheint, $Cu_{20}Sn_6$, so würde man als wahrscheinliche Valenzelektronenkonzentration $44:26 = 22:13$ erwarten. Diese Frage läßt sich aber erst beantworten, wenn mehrere Repräsentanten der γ' -Struktur gefunden worden sind.

Zusammenfassung.

Für die ε - und η -Phasen im System $Cu-Sn$ sind die von Bernal gefundenen Strukturen bestätigt worden.

Die ε -Phase ist demgemäß rhombisch mit 32 Atomen in der Elementarzelle. Die Achsenlängen sind, wenn die Phase mit Zinn gesättigt ist, $a = 5,510 \text{ \AA}$, $b = 38,18 \text{ \AA}$, $c = 4,319 \text{ \AA}$. Die Struktur ist als Überstruktur eines Gitters hexagonaler dichtesten Kugelpackung anzusehen, wobei die a -Achse der orthohexagonalen Zelle eines solchen Gitters verdoppelt und die b -Achse verachtfacht ist.

Die η -Phase ist hexagonal mit den Achsenlängen $a = 20,95 \text{ \AA}$ und $c = 25,43 \text{ \AA}$. Die Struktur ist als Überstruktur einer Nickelarsenidstruktur anzusehen, wobei eine fünffache Verlängerung von sowohl der a - wie der c -Achse der hexagonalen Elementarzelle einer solchen Struktur stattgefunden ist.

Die gemäß Hamasumi und Nishigori bei etwa 22 At.% Sn und 600° homogene Phase, die hier mit γ' bezeichnet wird, ist hexagonal mit den Achsenlängen $a = 7,316 \text{ \AA}$ und $c = 7,854 \text{ \AA}$. Die Elementarzelle enthält 26 Atome. Die Struktur kann aus einem kubisch raumzentrierten

Gitter abgeleitet werden. Jedes 27. Atom eines solchen Gitters fällt aus, so daß die Lücken ein hexagonales Gitter bilden, und diese Lücken werden durch Verschiebungen der übrigen Atome kompensiert. Die Struktur gehört wahrscheinlich der Raumgruppe D_{3d}^1 an, und die 26 Atome sind auf den Lagen (c) + (e) + (h) + (k) + (k) + (k) (Bezeichnungen nach Wyckoff) verteilt. Entweder sind alle Atome auf diesen Lagen statistisch ungeordnet verteilt oder die Lagen (c) und (h) sind hauptsächlich von 6 Sn- und die übrigen Lagen von 20 Cu-Atomen besetzt. Im letzteren Fall ist für die Struktur die Zusammensetzung $Cu_{20}Sn_6$ wahrscheinlich von einer gewissen Bedeutung.

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorg. Chemie der Universität.
Mai 1932.

Eingegangen am 20. Juni 1932.

Über den Asterismus bei Röntgendiagrammen.

Von

W. Berg in Berlin-Eichkamp.

Unter dem Asterismus bei Röntgendiagrammen versteht man die Tatsache, daß deformierte Kristalle im Laue-Diagramm, d. h. bei Durchstrahlung mit »weißem« Licht sternförmige Figuren liefern. Verfolgt man den Vorgang der Deformation in verschiedenen Stadien, so bemerkt man, daß die Laue-Flecke mit wachsender Zerstörung des Kristalls mehr und mehr in vorwiegend radialer Richtung verzerrt werden und daß außerdem noch neue ebenfalls meist radiale Streifen auftreten¹⁾.

Der Umstand, daß die Streifen in solchen Diagrammen auffällig oft radial verlaufen, soll hier anschaulich erklärt werden. Der Gesichtspunkt, unter dem das Laue-Diagramm hierzu betrachtet werden soll, ist an und für sich nicht neu, ebenso gibt es ausführliche Diskussionen der Laue-Diagramme von verzerrten Kristallen, die aber an der gestellten Frage etwas vorbeigehen. Deswegen soll hier eine aber nur qualitative Diskussion der Asterismusdiagramme gegeben werden.

Leonhardt²⁾ erklärt das Diagramm von verbogenen Kristallen, indem er die Verdrehung der einzelnen Netzebenen betrachtet, die durch ihre Spiegelwirkung Anlaß zur Entstehung der einzelnen Laue-Flecke geben. Wird der Kristall um bestimmte Achsen gebogen und in bestimmten Richtungen durchstrahlt, dann ergibt die Reflexion des weißen Röntgenlichts an den jetzt zylindrischen Netzebenen die bekannten Streifen. Da nach dem Braggschen Gesetz unter einem bestimmten Winkel nur Röntgenlicht einer Wellenlänge reflektiert wird, so kann ein Asterismusstreifen nur dann entstehen, wenn weißes Röntgenlicht eingestrahlt wird; er stellt also eine Spektralaufnahme dar, was man leicht sehen kann, wenn außer dem kontinuierlichen Spektrum ein Linienspektrum eingestrahlt wird. Die Intensitätsverteilung ist von der des einfallenden »weißen« Lichts abhängig.

Man kann jedoch das Laue-Diagramm auch in der Weise auffassen, daß es aus einem Kreuzgitterspektrum durch die dritte Auswahlbedingung

1) Vgl. J. Manteuffel, Z. Phys. 70, 109. 1931.

2) J. Leonhardt, Z. Krist. 61, 100. 1925.

entsteht. Dadurch, daß im Kristall viele Kreuzgitter hintereinander geschaltet sind, werden von den radialen Spektren, die ein einzelnes Kreuzgitter liefert, nur diejenigen Strahlrichtungen und Wellenlängen durchgelassen, die die dritte Lauesche Bedingung erfüllen¹⁾.

Laue-Diagramme werden in der Regel so aufgenommen, daß eine der dichtest besetzten Netzebenen möglichst genau senkrecht zum Primärstrahl justiert wird. Man kennt die Empfindlichkeit eines solchen Diagramms gegen Fehler in dieser Justierung. Schon eine kleine Abweichung genügt, um das Laue-Diagramm völlig schief und unsymmetrisch werden, um alte Flecke verschwinden und neue auftauchen zu lassen. Dagegen ergibt sich eine weitgehende Unabhängigkeit des Kreuzgitterspektrums gegenüber Abweichungen der Gitternormalen vom einfallenden Strahl, wie ein Versuch mit gewöhnlichem Licht sofort zeigt. Drehung der Gitternormalen um etwa 20° ergibt eine noch kaum merkbare Veränderung des Kreuzgitterspektrums. Man kann also ganz allgemein sagen, daß die dritte Lauesche Raumgitterbedingung gegen kleine Störungen sehr, die beiden ersten Kreuzgitterbedingungen dagegen sehr wenig empfindlich sind.

Es ergibt sich hieraus die Möglichkeit, die Diagramme von verzerrten Kristallen aufzufassen als Diagramme von Raumgittern, bei denen die dritte Bedingung mehr oder weniger stark gestört ist und infolgedessen das Kreuzgitterspektrum mehr oder weniger stark hervortritt. Diese Auffassung der Asterismusdiagramme sagt noch nichts über die Art der tatsächlichen Deformation aus; es ist damit nicht gesagt, daß die einzelnen Punkte des Streifens nicht durch eine Raumgitterinterferenz entstanden sind. Es erscheint nach obigem überhaupt unmöglich zu entscheiden, ob es sich bei Asterismusdiagrammen tatsächlich um Kreuzgitter oder Raumgitterinterferenz handelt, die Erscheinungen an einem gestörten Raumgitter müssen ebenso aussehen wie die an einem wirklichen Kreuzgitter.

Versuche an Glimmer haben gezeigt, daß man durch kleine Störungen die dritte Interferenzbedingung vernichten kann, so daß ein Kreuzgitterspektrum entsteht. Wenn man Glimmer glüht, dann spaltet er in viele kleine Blättchen auf. Durchstrahlt man ihn senkrecht zu diesen Blättchen, so erhält man ein Kreuzgitterspektrum, weil in den einzelnen Blättchen nur noch so wenig Netzebenen hintereinander liegen sollen, daß eine

1) Es sei ausdrücklich betont, daß es sich hier und im folgenden immer um Diagramme im durchfallenden Licht handelt. Für reflektierte Diagramme gelten die Überlegungen nicht.

scharfe Interferenz nicht mehr möglich ist¹⁾²⁾). Den gleichen Erfolg erzielt man, wenn man ein Glimmerblatt während der Aufnahme dauernd unsystematisch wackeln läßt. Durch dieses Wackeln um ganz kleine Winkel wird die dritte Lauesche Bedingung gestört und das Kreuzgitterspektrum bleibt übrig³⁾). Diese beiden Versuche zeigen deutlich, daß die Frage, ob es sich bei Asterismusdiagrammen um Kreuzgitter oder Raumgitterdiagramme handelt, unnötig ist. Beim Wackelversuch handelt es sich in jedem einzelnen Augenblick um Raumgitterinterferenz, die Überlagerung der Raumgitterinterferenzen ergibt ein typisches Kreuzgitterspektrum.

Im folgenden sollen die verschiedenen möglichen Deformationen von Kristallen und die daraus entstehenden Verzerrungen der Laue-Flecke kurz besprochen werden.

Eine unregelmäßige Zertrümmerung des Kristalls in so kleine Stücke, daß der Einzelkristallit keine Raumgitterinterferenz mehr liefert, würde zu einem Kreuzgitterdiagramm führen selbst dann, wenn die Kristallite dabei gar nicht gedreht würden (Linnick).

Besteht die Deformation in einer Verbiegung der Netzebenen um bestimmte Achsenrichtungen, dann bekommt man nach obigem teilweise das Kreuzgitterspektrum. Nur für einen Sonderfall stimmt das nicht, nämlich wenn die Deformation in einer Torsion des Kristalls um den einfallenden Strahl als Achse besteht. In diesem Fall erhält man das gestörte Diagramm aus dem normalen Laue-Diagramm durch Rotation desselben um den einfallenden Strahl als Achse, da die Drehung an den verschiedenen Stellen des Kristalls, die der Primärstrahl nacheinander trifft, verschieden stark ist. Man bekommt also eine tangentielle Verzerrung der Laue-Flecke, die Wellenlänge eines solchen Flecks bleibt ungeändert.

Jede Verbiegung des Kristalls um eine andere Achse muß jedoch zu einer Verletzung der dritten Raumgitterbedingung führen und erzeugt wegen der größeren Empfindlichkeit dieser Bedingung Kreuzgitterspektren, radiale Streifen. Es sei z. B. der Kristall um eine zum Primärstrahl senkrechte Achse gebogen. Die verschiedenen benachbarten Stellen des Kristalls, die der Primärstrahl wegen seines endlichen Querschnitts trifft, haben verschiedene Einfallswinkel gegen den Primärstrahl. Für die Laue-Flecke, die in der Ebene des einfallenden Strahls und der Drehachse liegen, wird die Raumgitterbedingung bei nicht zu großen

1) Linnick, Z. Phys. 50, 502. 1929.

2) Vgl. Bragg u. Kirchner, Nature 127, 738. 1931.

3) Bragg, Nature 124, 425. 1929.

Deformationen nicht, für die senkrecht dazu liegenden wird sie am stärksten gestört¹⁾. Die ersteren werden also bei nicht zu großen Deformationen unverändert bleiben, die letzteren werden stark und zwar zu radialen Streifen ausgezogen. Die dazwischen liegenden Punkte werden durch die für sie kleinere Störung schwächer, aber ebenfalls radial verzerrt. Erst bei Verbiegungen, die so beträchtlich sind, daß auch das Kreuzgitterspektrum anfängt sich zu bewegen, kann man Abweichungen von der radialen Richtung der Streifen (bei Drehung der Kristallite um eine Achse senkrecht zum Primärstrahl) erwarten.

Im allgemeinen werden die Drehungen der Kristallite bei einer Deformation um eine Achse erfolgen, die zwischen dem einfallenden Strahl und der dazu senkrechten Ebene liegt. Man kann sich jede Drehung um eine beliebige Achse als aus Drehungen um drei zueinander senkrechte Achsen zusammengesetzt denken. Drehungen um die beiden senkrecht zum Primärstrahl stehenden Achsen führen zur Störung der Raumgitterbedingung, also zu Kreuzgitterspektren, radialen Streifen. Drehungen um den Primärstrahl als Achse geben eine tangentiale Verschiebung der Laue-Flecke²⁾. Dazu kommt noch die größere Empfindlichkeit der Raumgitterbedingung, die einen Laue-Fleck bei gleichem Betrag der Drehung des Kristallits stärker wachsen läßt, wenn dieser radial als wenn er tangential verzerrt wird. Man sieht dies letzte leicht ein, wenn man einen Augenblick von der bislang benutzten Vorstellung abgeht und die bekannte Braggsche gebraucht, wonach ein Laue-Fleck durch Spiegelung an einer inneren Netzebene des Kristalls entsteht. Denkt man sich den Kristall um den einfallenden Strahl als Achse gedreht, dann drehen sich mit ihm die Spiegelebenen und damit das Laue-Diagramm mit gleicher Winkelgeschwindigkeit mit (tangentiale Verzer-

1) Das kann man sich leicht veranschaulichen, wenn man sich überlegt, wie sich bei einer Drehung des Raumgitters die drei Interferenzkegel bewegen, auf deren Schnitten die Laue-Flecke liegen. Die Unempfindlichkeit des Kreuzgitterspektrums gegen Drehungen um in der Gitterebene liegende Achsen (im durchfallenden Licht) zeigt sich darin, daß sich die Kegel auf der Seite des Diagramms (nicht auf der Einfallsseite des Lichts, also beim reflektierten Kreuzgitterspektrum) solange nicht ändern, wie man den sin eines Winkels gleich dem Winkel setzen kann. Der dritte Interferenzkegel dreht sich dagegen bei einer Gitterdrehung einfach mit. Die Laue-Flecke, die in der Ebene des einfallenden Strahls und der Drehachse liegen, bleiben dabei anfangs an ihrem Ort, da für sie der Kegel sich in sich selbst tangential bewegt. Für die übrigen Punkte hat der Kegel eine radiale Komponente der Bewegung, so daß sie sich verzerren, und zwar kommt dabei das Kreuzgitterspektrum heraus, weil die beiden anderen Kegel sich nicht mitbewegen.

2) Nur für den Spezialfall, daß die Deformation in einer Torsion besteht, sind tangentiale Verzerrungen zu erwarten.

rung). Dreht man aber eine Netzebene um eine Achse senkrecht zum einfallenden Strahl, dann dreht sich der gespiegelte Strahl um den doppelten Betrag der Drehung der Netzebene (radiale Verzerrung).

Den oben diskutierten Fall, wie sich ein Laue-Fleck bewegt, der mit der Deformationsdrehachse in einer Ebene liegt, kann man sich an Hand der Bragg'schen Vorstellung ebenfalls klar machen. Dazu denke man sich die Drehung in zwei Komponenten zerlegt, deren eine senkrecht zur Netzebene steht, deren andere in der Netzebene liegt. Die Drehung der Netzebene in sich bleibt wirkungslos, die Kippung bewirkt ein Wandern des Flecks in tangentialer Richtung. Da es sich um Diagramme im durchfallenden Licht handelt, ist der Einfallswinkel meist nicht sehr groß, d. h. der Betrag der Kippung der Netzebene ist kleiner als der der Drehung in sich. Dazu kommt noch die eben besprochene geringere Empfindlichkeit eines Laue-Flecks gegen tangentialer Verzerrung. Bei kleinen Verbiegungen des Kristalls wird also ein solcher Fleck praktisch liegen bleiben.

Stellt man eine Statistik über die verschiedenen möglichen Deformationen des Kristalls und die dazu gehörigen Verzerrungen des Laue-Diagramms auf, so ergibt sich ein starkes Überwiegen der radialen gegenüber den tangentialen Streifen: Die Drehkomponenten um eine Achse liefern möglicherweise kleine tangentialer, Drehkomponenten um die zwei übrigen Achsen liefern starke radiale Verzerrungen im Laue-Diagramm.

Ein Kristall, dessen Deformation in kleinen Drehungen der Mikrokristallite um unregelmäßig durcheinander liegende Achsen besteht, würde also nach dieser Statistik ein vorwiegend radial gestreiftes, ein Kreuzgitterdiagramm liefern. Es scheint aber so, daß in der Regel die Drehungen durch den ganzen Kristall hindurch um nur eine Achse erfolgen. Die Statistik lehrt, daß man meistens radial gestreifte Diagramme zu sehen bekommen müßte, wenn die Physiker viele Aufnahmen reproduzieren würden, bei denen die Drehachsen der Kristalldeformation statistisch verteilt sind. Es ist also erklärlich, daß man in der Literatur diese Diagramme wegen ihres sternförmigen, radialstreifigen Aussehens Asterismusdiagramme getauft hat.

Eingegangen am 28. Juni 1932.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Über die Gitterkonstanten von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und das Gitter von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Von Rudolf Brill in Ludwigshafen-Oppau.

Im Strukturbericht 1913–1928 von Ewald und Hermann werden als Gitterkonstanten für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ angegeben: $a = 5,42$, $\alpha = 55^\circ 17'$. Die im Referatenteil des Berichtes aufgeführten Zahlenwerte der verschiedenen Autoren (Davey, Mauguin, Pauling und Hendricks, Goldschmidt, Barth und Lunde, Harrington) schwanken zwischen $5,40$ und $5,42$ für a , und $55^\circ 14'$ und $55^\circ 30'$ für α . Eine neuerdings von Passerini¹⁾ ausgeführte Bestimmung fällt aus dem Bereich dieser Zahlenwerte heraus. Hier wird angegeben: $a = 5,43 \pm 0,005$, $\alpha = 55^\circ 6' \pm 5'$. Röntgenographische Untersuchungen an Katalysatoren für die NH_3 -Synthese²⁾ gaben den Anlaß zu einer Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten von Fe_2O_3 , deren Ergebnis nachstehend kurz mitgeteilt sei:

Die Messungen selbst wurden bereits vor mehreren Jahren von Herrn Dr. G. Mayer an reinstem, durch Verbrennen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erhaltenem Fe_2O_3 ausgeführt. Das Fe_2O_3 wurde mit reinstem, ebenfalls aus Eisencarbonyl gewonnenem Eisen gemischt, die von diesem Gemenge erhaltenen Röntgenogramme photometriert und die Spitzen der Photometerkurve mittels Meßmikroskops relativ zu denen der Eiseninterferenzen vermessen. Als Gitterkonstante des Eisens wurde der Wert $a = 2,864_{06}$ (nach G. Mayer³⁾) benutzt. Es ergeben sich folgende Zahlenwerte (Fe-K_α -Strahlung):

Tabelle I.

$\sin^2 \theta$	Indizes	A	B
0,1290	211	6	— 5
0,1482	110	2	+ 1
0,1903	210	5	— 2
0,2760	220	8	— 4
0,3260	321	14	— 11
0,3680	211	6	+ 1
0,4273	310	10	— 3
0,4477	211	6	+ 3
0,5904	421	21	— 14
0,7674	401	17	— 4
0,8392	532	38	— 31

Die Aufgabe, aus den ermittelten $\sin^2 \theta$ -Werten die Größen a und α exakt zu bestimmen, löst man zweckmäßig nach der Methode der kleinsten Quadrate, nachdem man zunächst einmal die Interferenzen mit Hilfe von

1) Gazz. 60, 544. 1930.

2) Z. Elektrochem. 88, Heft 8 b (1932).

3) Z. Krist. 70, 383. 1929.

Näherungswerten für die Koeffizienten der quadratischen Form indiziert hat. Die quadratische Form für das trigonale System lautet bekanntlich:

$$\left. \begin{aligned} \sin^2 \vartheta &= x (h^2 + k^2 + l^2) + y [-(hk + kl + hl)] \\ x &= \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot \frac{\sin^2 \alpha}{1 + 2 \cos^2 \alpha - 3 \cos^2 \alpha} \\ y &= 2 \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot \frac{\cos \alpha - \cos^3 \alpha}{1 + 2 \cos^2 \alpha - 3 \cos^2 \alpha} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Nach Durchführung der Indizierung mit den Näherungswerten für x und y sind die Indizes h , k und l bekannt, so daß wir zur exakten Bestimmung der Gitterkonstanten eine Schar von Gleichungen der folgenden Form zu benutzen haben:

$$\begin{aligned} \sin^2 \vartheta_n &= x A_n + y B_n \\ A &= h^2 + k^2 + l^2, \quad B = -(hk + hl + kl). \end{aligned} \quad (2)$$

Aus diesen Gleichungen (2) errechnet sich nach der Methode der kleinsten Quadrate in bekannter Weise:

$$x = \frac{\sum B_n^2 \sum A_n \cdot \sin^2 \vartheta_n - \sum B_n \cdot \sin^2 \vartheta_n \sum A_n B_n}{\sum A_n^2 \cdot \sum B_n^2 - \sum^2 A_n B_n} \quad (3)$$

$$y = \frac{\sum B_n \sin^2 \vartheta_n - x \sum A_n B_n}{\sum B_n^2} \quad (4)$$

Aus x und y ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} \alpha &= \arccos \frac{1}{2 \frac{x}{y} - 1} \\ a &= \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{1 - \cos^2 \alpha}{x(1 + 2 \cos^2 \alpha - 3 \cos^2 \alpha)}} \end{aligned}$$

Die in Tabelle I angeführten Zahlenwerte ergeben: $a = 5,429$, $\alpha = 54^\circ 58'$. Dieses Resultat steht in bestem Einklang mit den von Passerini (l.c.) angegebenen Zahlen.

Die oben erwähnte Arbeit gab ferner den Anlaß zur Beschäftigung mit dem Gitter des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dieses kristallisiert bekanntlich kubisch¹⁾. Nach Beobachtungen von Rinne²⁾ ist es befähigt, mit $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ Mischkristalle zu bilden. Für diese gibt Rinne folgende Gitterkonstanten an: $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$: $a = 8,02_3$, $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$: $a = 7,96_4$, $\text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$: $a = 7,92_3$, $\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$: $a = 7,91_9$. Ich habe nun auch das Diagramm von reinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ausgewertet und dabei auf Aufnahmen mit Cu-K -Strahlung folgende Interferenzen erhalten (deren Lage wegen der Verwaschenheit der Linien nicht sehr genau definiert ist):

1) Vgl. Ewald-Hermann, Strukturbericht 1913—1928, S. 257.

2) F. Rinne, N. Jb. Min. 58, 43. 1928.

Tabelle II.

$\sin^2 \theta$	Indizes	$\frac{\sin^2 \theta}{\Sigma h_i^2}$	$\sin^2 \theta$	Indices	$\frac{\sin^2 \theta}{\Sigma h_i^2}$
0,027 ₁	111	0,009	0,550	731,553	0,0093
0,077 ₁	220	0,0097	0,597	800	0,0093
0,105	311	0,0095	0,704	555,751	0,0094
0,155	400	0,0097	0,767	840	0,0096
0,250	440 β	—	0,860	931	0,0095
0,306	440	0,0096	0,912	844	0,0095
0,456	444	0,0095			

Hieraus ergibt sich die Gitterkonstante für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $a = 7,91$. Die Intensitätsverteilung entspricht der des Spinelgitters und unter Berücksichtigung des Rinneshen Befundes kann kein Zweifel darüber bestehen, daß $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ebenso wie $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ im Spinelgitter kristallisiert. Die Anordnung der überzähligen Sauerstoffatome ist dann ebenso, wie sie von Thewlis¹⁾ für $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ angegeben wird.

Ludwigshafen a/Rh., Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie A. G.

Eingegangen den 3. Juni 1932.

Die Entdeckung der Doppelbrechung des Lichtes am Kalkspat.

(Ein Beitrag zur Geschichte der Mineralogie.)

Von Fritz-Erdmann Klingner, Leoben.

Es wird darauf hingewiesen, daß in der neueren Literatur das Verdienst des Dänen Bartholinus um die Entdeckung der Doppelbrechung des Lichtes in Vergessenheit zu geraten scheint. Huygens konnte schon weiterbauen auf dem, was Bartholinus geschaffen hatte.

Bei der Durchsicht einiger Literatur zur Geschichte der Mineralphysik ist mir aufgefallen, daß besonders in rein physikalischen Darstellungen der Anteil der Mineralogie am Ausbau der Kristalloptik unterschätzt wird. Auch in Lenards prächtigem Buche »Große Naturforscher« (München 1930) wird in dem Kapitel über Huygens der Däne Erasmus Bartholinus als der eigentliche Entdecker der Doppelbrechung überhaupt nicht erwähnt²⁾.

Da F. v. Kobell in seiner »Geschichte der Mineralogie« (München 1864) eine richtige Darstellung gibt, kann ich mich hier ganz kurz fassen. Im Jahre 1669 erschienen des Erasmus Bartholini »Experimenta crystalli Islandici«³⁾, ein schmales Büchlein, in dem er seine Versuche mit dem doppelbrechenden Kalkspat beschreibt, der »vielleicht zu den größten Wundern gehört, welche die Natur hervorgebracht hat«. Mit großer Genauigkeit

1) Thewlis, Phil. Mag. 12, 1102. 1931.

2) Auch in der Neuauflage des »Großen Brockhaus«, 5. Band, 1930, steht, daß die Doppelbrechung 1667 (!) von Huygens entdeckt worden sei.

3) Deutsche Übersetzung von K. Mieleitner in Ostwalds »Klassikern der exakten Wissenschaften« Nr. 205, Leipzig 1922.

gibt er seine Beobachtungen wieder, spricht auch schon von »gewöhnlicher« und »außergewöhnlicher« Brechung und gebraucht auch wohl zum erstenmal den Ausdruck »doppelbrechender Kristall«. Christian Huygens vertiefte durch eigene Untersuchungen diese Beobachtungen und gab eine Erklärung der Doppelbrechung. In seiner Schrift »Traité de la lumière« (Leyden 1690), die dem Inhalt nach bereits 1678 (nach Lenard schon 1676) der Pariser Akademie der Wissenschaften bekannt geworden war, entwickelt er seine Gesetze über die Fortpflanzung des Lichtes im Kalkspat und weist nach, daß »der außerordentliche Strahl nicht eine Kugel, sondern ein Rotationsellipsoid zur Wellenfläche hat, welches in der Richtung der Achse des Rhomboeders von der kugelförmigen Wellenfläche des ordentlichen Strahles berührt wird« (P. Groth, Entwicklungsgeschichte der mineralogischen Wissenschaften. Berlin 1926). Man muß aber daran festhalten, daß Bartholinus als erster die Doppelbrechung im Kalkspat entdeckt hat. Wenn er auch nicht erkannt hat, daß in der Richtung der optischen Achse keine Doppelbrechung auftritt, so hat er doch die Bedeutung jener Ebene im Kristall erkannt, die später Huygens als Hauptschnitt bezeichnete. Wie so oft in der Geschichte der Naturwissenschaften verdunkelt auch in diesem Fall der Schatten eines Größeren die Verdienste eines Vorgängers.

Es ist merkwürdig, daß diese grundlegenden Untersuchungen von Bartholinus und schließlich auch die von Huygens so lange Zeit unbeachtet blieben. Goethe erwähnt m. W. in seiner »Farbenlehre« (die 1810 erschien, aber seit 1791 scheint Goethe daran gearbeitet zu haben) Bartholinus überhaupt nicht. Er dürfte dessen Untersuchungen gar nicht gekannt haben, denn im didaktischen Teil seiner Farbenlehre beschreibt er in dem Abschnitt über die »Doppelbilder des rhombischen Kalkspats« einen Versuch, den möglicherweise auch Bartholinus gemacht hat. Auch die Arbeiten von Huygens waren Goethe unbekannt geblieben. H. v. Helmholtz sagte 1892 in einer Rede vor der Goethesellschaft zu Weimar: »Es ist sehr zu bedauern, daß er (Goethe) zu jener Zeit die von Huygens schon aufgestellte Undulationstheorie des Lichtes nicht gekannt hat; dies würde ihm ein viel richtigeres und anschaulicheres »Urphänomen« an die Hand gegeben haben, als der dazu kaum geeignete und sehr verwickelte Vorgang, den er sich in den Farben trüber Medien zu diesem Ende wählte«. Man darf wohl Lenard zustimmen, wenn er (a. a. O.) in einer Fußnote zu dem Kapitel über Newton schreibt: »Es ist aus vielem, was Goethe in seiner »Farbenlehre« sagt, vollkommen klar, daß es verkehrt ist, ihn als Naturforscher zu bezeichnen; er war großer Naturfreund, Naturschauer, und das ist nicht wenig, wenn man es wie Goethe sein kann«. Dieses Naturschauen, die Gabe der Naturbeobachtung, hat Goethe zu seinen Untersuchungen über physiologische Farben geführt, die ihn heute in die Reihen „der Begründer der physiologischen Optik“ stellen¹⁾.

Ebenso bemerkenswert ist es aber auch, worauf Groth (a. a. O.) hinweist, daß die Erscheinung der Doppelbrechung und des optischen Verhaltens der Mineralien überhaupt, auf die mineralogisch-kristallographische Systematik so lange Zeit nicht den geringsten Einfluß hatte. Die Mineralien wurden nur

1) Tschermak-Seysenegg in »Forschungen und Fortschritte« 1932, Goethe-Heft.

auf ihre äußerlich erkennbaren Eigenschaften hin betrachtet und klassifiziert. In seinem »Prodromus Cristallographiae« von 1723¹⁾ zitiert Cappeller wohl die Arbeit von Bartholinus, erwähnt jedoch nicht die Doppelbrechung als eine am Kalkspat besonders gut zu beobachtende Erscheinung. Haüy gibt in seinem 1801 erschienenen *Traité de minéralogie* bei einer Anzahl von Mineralien an, daß sie doppelbrechend sind. Erst die Untersuchungen von Malus (1810) über die Polarisation des Lichtes und weiterhin die Arbeiten von Brewster (1812) — Erkennung sehr schwacher Grade von Doppelbrechung — und Fresnel (Elastizitätsfläche von der Form eines dreiachsigen Ellipsoids, nachdem Biot auf den Unterschied zwischen optisch ein- und zweiachsigen Kristallen hingewiesen hatte) ermöglichen das Erkennen eines gesetzmäßigen Zusammenhanges zwischen Form und optischen Eigenschaften der Kristalle.

Im 17. und 18. Jahrhundert ist ein Aufschwung in der Mineralogie zu verzeichnen. Zwar ist die Linie der Entwicklung noch keineswegs klar vorgezeichnet, aber ehrenvoll bleibt in der Geschichte der Mineralogie das Jahr 1669, wenn auch in anderer Hinsicht manche Rückschläge zu verzeichnen sind (binäre Nomenklatur nach dem Vorbild Linnés). Aber im Jahre 1669 entdeckte nicht nur Bartholinus die Doppelbrechung des Lichtes am Kalkspat, im selben Jahre entdeckte auch sein Landsmann Steno am Bergkristall das Gesetz von der Konstanz der Kantenwinkel.

Eingegangen den 6. Juni 1932.

„Bücherbesprechungen.

Karl Chudoba, *Mikroskopische Charakteristik der gesteinsbildenden Mineralien*. Mit 306 Abb. u. 13 Tab. VIII u. 244 S., 30 S. Tabellen separat geheftet. Freiburg i. Br. 1932, Herder. Preis: RM. 16.50; geb. RM. 18 —; Tabellen allein RM. 2 —

Das vorliegende Buch stellt eine Neubearbeitung des bekannten, seit längerer Zeit auf dem Büchermarkte fehlenden Werkes von E. Weinschenk, »Die gesteinsbildenden Mineralien« (III., letzte Aufl. 1915) dar, was allerdings nirgends besonders betont ist. Das Buch wendet sich an die gleiche Kategorie von Lesern wie das Weinschenk'sche, also in erster Linie an die Teilnehmer mikroskopisch-petrographischer Praktika an Hochschulen, sowie an Petrographen, Geologen, Bergleute i. w. S. Es will diesen die umfangreichen, teuren Spezialwerke zwar nicht ersetzen, es möchte aber diesen Kreisen die Anschaffung eines Buches mit beschreibendem Text ermöglichen und mehr geben als eine gewöhnliche Bestimmungstabelle ohne verbindenden Text, wie sie im allgemeinen dem Studierenden allein erschwinglich ist. Gerade dieser Mittelstellung zwischen bloßer Tabelle und Spezialwerk verdankte schon das Weinschenk'sche Buch einen großen Teil seiner Beliebtheit, und es besteht wohl kein Zweifel, daß die Neubearbeitung von Chudoba, die es wieder auf die Höhe der Zeit gebracht hat, von allen interessierten Kreisen freudig begrüßt werden wird. In einem allgemeinen Teil von 38 Seiten

1) Deutsche Übersetzung von Mieleitner 1922.

werden nach kurzen einleitenden Bemerkungen über Schliff und Pulverpräparate (auch die Bedeutung der erzmikroskopischen Methoden für erzeiche Gesteine wird erwähnt) die morphologischen und physikalischen Merkmale, auf die sich die mikroskopische Mineralbestimmung gründet, besprochen. Der Text wird bereichert durch eine große Anzahl ausgezeichnet reproduzierter Abbildungen, welche schon die Zierde des Weinschenk'schen Buches gewesen waren. Der spezielle Teil umfaßt auf 59 Seiten die Beschreibung der einzelnen gesteinsbildenden Mineralien. Die opaken sind dabei für sich zu einer Gruppe zusammengefaßt, und ihre erzmikroskopischen Kennzeichen nach Schneiderhöhn und Ramdohr angegeben. Dieses Vorgehen ist sicher sehr zweckmäßig, da die erzmikroskopische Methode allein eine sichere mikroskopische Diagnose dieser Klasse von gesteinsbildenden Mineralien verbürgt. Die Beschreibung der einzelnen Mineralien erfolgt nach einem einheitlichen Schema und ist bedeutend straffer gegliedert, als dies bei Weinschenk der Fall war. Dieser Umstand ist sehr zu begrüßen und erhöht die praktische Brauchbarkeit des Werkes bedeutend. Von jedem Mineral werden im allgemeinen gegeben: Name, Formel, Kristallsystem, Härte, spezifisches Gewicht, allgemeiner Charakter, mikroskopische Merkmale, optische Konstanten, Einschlüsse, Chemismus, Umwandlungen, Unterscheidungsmerkmale von ähnlichen Mineralien, Vorkommen und Paragnese. Dabei hat es der Verfasser ausgezeichnet verstanden in übersichtlicher Weise das Wesentliche herauszuheben, so daß alle Ansprüche, die man an ein Buch dieses Umfanges stellen kann, erfüllt werden. Bei der chemischen Formulierung ist leider von den neuen Erkenntnissen der Kristallchemie noch nicht Gebrauch gemacht, so daß die Formeln einiger Mineralien (Hornblenden, Orthit z. B.) nicht zutreffend sind. Wenn es dem Ref. erlaubt ist, für eine Neuauflage einige Wünsche anzubringen, so möchte er vorschlagen, daß für Mineralgruppen, bei denen die optischen Eigenschaften in ihrer Abhängigkeit vom Chemismus bekannt sind (Olivine, Orthaugite, Pigeonite usw.) in vermehrtem Maße von Diagrammen Gebrauch gemacht würde, etwa in ähnlicher Weise wie dies Winchell in seinen »Elements of optical Mineralogy« tut. Solche Diagramme sind nicht nur sehr angenehm beim praktischen Arbeiten, sie erleichtern auch dem Studenten in hervorragendem Maße das Einprägen dieser wichtigen Zusammenhänge. Als weiterer Punkt wäre die Anführung der speziellen Charakteristika, die die Mineralien in Körnerform bieten in Betracht zu ziehen. Besonders bei sedimentpetrographischen Arbeiten spielen solche Methoden heute eine große Rolle, und es existiert in der deutschen Literatur noch kein Buch, das z. B. Milners »Sedimentary Petrography« zu ersetzen imstande wäre. Vollständig neu bearbeitet und als sehr gelungen zu bezeichnen ist das Kapitel über die Feldspäte, das in der alten Weinschenk'schen Fassung von allen vielleicht am wenigsten befriedigt hatte. Unter Weglassung aller nur selten gebrauchten Methoden ist hier das zusammengestellt, was der Mikroskopiker gewissermaßen täglich braucht. Zum Schluß orientiert ein kurzer Abschnitt über die wichtigsten am Schliff ausführbaren mikrochemischen Methoden. Bestimmungstabellen, separat geheftet (und auch separat käuflich) sind beigegeben. Alles in allem ein sehr empfehlenswertes Buch, dem es sicher nicht an Absatz fehlen wird.

Conrad Burri.

Analyse cristalline quantitative au moyen des rayons X.

Par

M. E. Nahmias à Paris.

(Avec 5 figures.)

Sommaire.

Après différents essais infructueux tentés avec des méthodes déjà existantes, l'auteur pense avoir mis au point, une technique permettant de déterminer le pourcentage d'une espèce cristalline dans un mélange de deux ou trois constituants cristallins.

La détermination du pourcentage d'une espèce cristalline contenue dans un milieu cristallin, présente autant de difficultés que d'intérêt.

A la suite des différents essais infructueux tentés avec certaines méthodes déjà existantes, nous avons été amenés à chercher s'il était possible d'arriver à éliminer un grand nombre de facteurs d'erreurs. Avant de nous étendre sur ces recherches, nous voudrions donner un bref aperçu des travaux déjà effectués dans cette même voie, et des difficultés que nous avons rencontrées lorsque nous avons voulu répéter les expériences de Navias¹⁾ ou de MM.: Grebe, Zwetzsch et Stumpfen²⁾.

Dans les travaux de Navias, la comparaison est effectuée entre les raies d'un spectre Debye obtenu avec une substance pure dosant 100% et celle d'un spectre identique obtenu avec une poudre dosant x%. Les deux clichés sont pris simultanément avec un appareil à cloison médiane et muni de deux fentes. Les deux échantillons diffractants sont préparés de la même façon. Tout semble donc prouver que les deux clichés sont pris dans des conditions identiques. Et pourtant, une expérience très courte et très simple démontre le contraire:

Si l'on met devant les deux fentes, deux échantillons 100% identiquement préparés, on obtient deux spectres dont les intensités absolues des raies correspondantes ne sont pas du tout égales.

1) J. Am. cer. Soc. 9, 296 1925.

2) Z. techn. Physik 10, 428 1930 et Ber. Dtsch. keram. Ges. 1929, 561.

Ceci tient:

1° Difficulté d'obtenir deux fentes laissant passer exactement le même rayonnement. Ceci étant dû aux conditions géométriques délimitant des angles solides différents dont les sommets viennent aboutir sur des régions différemment «actives» de l'anticathode;

2° Il s'agit de la masse de matière diffractante. En effet, si l'on veut éliminer l'absorption¹⁾ (μ_1 coefficient d'absorption pour la substance 100% et μ_2 pour le mélange), on doit travailler avec des couches diffractantes aussi minces que possible (moins de 0,03 mm). D'un autre côté, comme il est indispensable d'avoir des fentes fines, on voit donc que le volume de matière «éclairée» est relativement très petit et difficile à déterminer, et que par conséquent il est excessivement difficile de préparer deux échantillons «identiques».

3° Nous n'insisterons pas particulièrement sur les difficultés inhérentes aux intensités absolues des raies. Les personnes familiarisées avec la technique photographique et microphotométrique, savent jusqu'à quel point il est permis de se fier sur de telles indications.

4° Nous attirons également l'attention sur un autre facteur qui ne semble pas avoir été, même indiqué, par les auteurs précédemment cités. Nous voulons parler de l'extinction primaire. On peut éliminer l'extinction secondaire en tamisant la poudre à travers des toiles très fines (250 ou 380 trous par inch, grains de l'ordre du 1/10 de micron), mais il n'est pas possible d'éliminer aussi facilement l'extinction primaire.

Darwin²⁾, Bretano³⁾ et différents auteurs ont suffisamment prouvé que l'extinction primaire est causée par des particules de l'ordre du centième de μ . Le fait de broyer une poudre ne change rien à la dimension des cristallites primaires. On voit donc que si on utilise une substance dosant 100% dont les cristallites primaires ont une dimension — la plus probable — C_1 donnant une extinction E_1 , il n'est pas du tout prouvé que ces cristallites aient la même dimension dans le mélange et donnent par conséquent le même taux d'extinction (toutes autres conditions identiques naturellement). Il n'y a qu'un seul moyen d'éliminer l'extinction primaire, ou tout au moins avoir une idée de la correction à apporter aux résultats.

C'est:

- 1° de changer la substance type 100%:
- 2° de changer la longueur d'onde λ ,

1) Il semble que ce soit là le point de départ du perfectionnement que MM. Grebe, Zwetzsch et Stumpfen aient voulu apporter à cette méthode.

2) Phil. Mag. 43, 817. 1922. 3) Phil. Mag. 4, 620. 1927.

3° de travailler avec des raies de grand angle θ ,

4° de vérifier le rapport entre les raies intenses et les raies faibles dans les deux spectres.

En effet, si l'on se rapporte à la formule de Darwin, on voit que:

$$E = \frac{Q'}{Q} = \frac{Th\sqrt{2Qd^2 \cotg \theta/\lambda}}{\sqrt{2Qd^2 \cotg \theta/\lambda}} = 1 - \frac{2Qd^2 \cotg \theta}{3\lambda} + \frac{8}{15} \dots$$

Q étant l'intensité réfléchie lorsque l'extinction primaire est nulle. L'extinction diminue lorsque λ et θ augmentent et elle est plus marquée pour des raies intenses (grand Q) que pour des raies faibles.

Nous avons insisté sur ces facteurs d'erreurs: intensités absolues des raies, masses diffractantes et extinction primaire, parce qu'ils sont loin d'être négligeables et parce qu'ils interviennent en même temps dans la méthode Navias et dans celle de MM. Grebe, Zwetzsch et Stumpfen.

Nous allons montrer que, loin de simplifier ou de perfectionner la méthode américaine, les physiciens allemands ont malheureusement aggravé l'influence de deux de ces facteurs (intensité absolue et masse diffractante) et compliqué démesurément le dosage.

La méthode en question consiste dans la comparaison de deux échantillons 100% et x% contenus dans de minces tubes de collodion¹⁾ de diamètres identiques et identiquement remplis. On se sert de deux appareils identiques, placés de part et d'autre d'un tube à rayons X. Si on fait décroître le diamètre (d) de ces tubes de collodion, on obtient des résultats différents qui, portés sur un graphique: pourcentage = $f(d)$ donnent une droite. En prolongeant cette droite, on obtient pour une épaisseur nulle, la vraie valeur du pourcentage.

Le professeur Grebe prouve ainsi théoriquement cette méthode:

$$\text{absorption dans substance pure} \quad \} J_1 = J_0 e^{-\mu_1 d}$$

$$\text{absorption dans substance impure} \quad \} J_2 = J'_0 e^{-\mu_2 d}$$

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{J_0}{J'_0} e^{(-\mu_1 + \mu_2)d} = \frac{J_0}{J'_0} + (\mu_2 - \mu_1)d \frac{J_0}{J'_0} = \frac{J_0}{J'_0} \text{ pour } d = 0.$$

Malheureusement, la pratique n'est pas aussi satisfaisante et les courbes obtenues par nous, malgré tous les soins possibles²⁾ ne sont pas des droites. On comprendra facilement pourquoi.

1) On prépare ces tubes en trempant dans du collodion des fils de paraffine. Cette dernière substance est ensuite dissoute dans du xylol.

2) Nous sommes allés même jusqu'à consulter sur place, à Düsseldorf MM. Zwetzsch et Stumpfen.

Le fait d'obtenir deux éprouvettes qui une fois remplies identiquement (!) donnent au microscope un diamètre rigoureusement le même est au-delà de toute espérance raisonnable. Il faut donc s'attendre à ce que les masses diffractantes soient assez différentes. Il y a aussi dans cette méthode un grave défaut d'interprétation. Le Professeur Grebe prouve de la manière suivante que l'intensité d'une raie est indépendante de la grosseur des cristallites:

Soit M la masse totale par unité de longueur du bâtonnet, et n le nombre de cristallites par cc.; d : densité, m : masse d'une cristallite.

$$\left. \begin{aligned} n &= \frac{Md}{m\bar{d}} & m &= a^3 \cdot d \\ J &\sim n a^3 \sim n m \sim \frac{M}{m} m \sim M \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{les cristallites sont} \\ \text{supposées cubiques et de} \\ \text{côté } a. \end{array}$$

Ceci lui permet de dire que pour avoir l'intensité d'une raie il suffit de retrancher du noircissement du «sommet» le noircissement du fond continu. Il a soin toutefois de préciser que les 2 raies à comparer doivent avoir la même largeur, mais si elles ont la même largeur cela implique $a_1 = a_2$, ce qui est plus qu'improbable.

Nous ne pouvons accepter une telle démonstration, et nous préférons quant à nous, nous en tenir à la méthode plus sûre qui consiste à prendre comme intensité d'une raie, la surface délimitée par sa courbe microphotométrique et son fond continu déterminé le mieux possible.

Ce que nous avons dit au sujet du rapport des intensités à travers les deux fentes dans l'appareil utilisé par Navias peut être ici amplifié par ce fait que l'on travaille avec deux appareils qui, quoi que l'on fasse, ne peuvent pratiquement pas totaliser, non seulement une même énergie, mais encore conserver un rapport constant. On ne peut pas attendre d'un appareillage une constance absolue durant tout le cours des expériences [généralement 4 essais (pour 4 diamètres) de 3 à 5 heures chacun, en tout une vingtaine d'heures d'exposition].

Toutes ces causes d'erreurs nous ont conduits à abandonner ces deux méthodes. Nous avons tout d'abord essayé d'éviter l'absorption en diluant les poudres dans des milieux pratiquement amorphes, mais nous avons vivement abandonné tout espoir dans cette voie, les résultats étant encore moins satisfaisants.

Finalement, nous pensons avoir mis au point une méthode assez différente qui, nous semble-t-il, échappe à de nombreuses causes d'erreurs parmi celles que nous avons énumérées.

Nous basant sur les conseils du Professeur W. L. Bragg, nous avons essayé de chercher s'il y avait amélioration en diluant les échantillons dans un milieu cristallin et de déterminer les intensités relatives des raies 100% et x% par rapport aux raies de la substance diluante. Bien que les premiers essais ne fussent pas satisfaisants, il nous apparut ensuite que le principe était tout de même bon. Voici fixées les différentes lignes de cette méthode:

Un mince fil d'aluminium de 0,03 cm de diamètre est fixé au centre d'une chambre Debye de 9 cm de diamètre. Ce fil est illuminé par une fente semi-verticale (entrée verticale, sortie circulaire) de dimensions couramment utilisées. Mais au lieu d'imprimer au fil comme on le fait d'habitude, un mouvement circulaire, on lui fait décrire un mouvement hélicoïdal. La surface irradiée au cours de l'essai, est ainsi considérablement augmentée, et on ne perd rien des résultats donnés par une fente fine. On repère sur le fil la région irradiée, on opère donc ainsi:

1° On pèse ce fil avec une balance très sensible (30 à 50 div. par mmg): P_1 .

2° On humecte la partie qui sera irradiée avec une mince couche de baume de Canada et on pèse à nouveau: P_2 .

3° On roule le fil, enduit de baume de Canada, sur un petit tas de poudre. La poudre se trouve collée ainsi sur la partie irradiée: on pèse: P_3 . On en tire $P_3 - P_2 =$ poids de la poudre = M .

Prenons un exemple concret: soit à chercher le pourcentage du quartz contenu dans une terre. Prenons du quartz 100% et enduisons le fil d'aluminium avec cette poudre de la façon indiquée précédemment.

Choisissons une raie dans le spectre, et comparons son intensité à celle de la raie la plus voisine, du spectre de l'aluminium.

Appelons I_1 le rapport de ces 2 intensités. Soit I_2 le rapport identique obtenu avec un spectre dû à une substance contenant x% de quartz, on déduit en appelant M_1 et M_2 les poids respectifs des poudres 100% et x%:

$$x = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{I_2}{I_1}.$$

L'épaisseur de la couche de poudre irradiée pendant un instant déterminé est de l'ordre de 0,03 mm (poids de l'ordre de quelques centièmes de mg) bien que la totalité de la poudre irradiée au bout de 2 à 3 heures est considérablement plus importante (de l'ordre de 0,2 à 0,4 mmgr).

Au moyen du mouvement hélicoïdal, on rend l'erreur de répartition moins sensible, et on peut déterminer la masse de matière diffractante

tout en évitant l'absorption. Nous voudrions donner une idée de la correction négligeable due à l'absorption, dans nos expériences.

Considérons le cas particulier suivant: soit à doser le quartz libre dans une terre contenant du quartz et du kaolin:



pour abréger, confondons les atomes de Si avec ceux d' Al . Leurs coefficients d'absorption étant relativement voisins.

Nos calculs sont effectués pour des valeurs de λ assez loin des discontinuités K des éléments considérés.

Considérons un volume $V = 1$ cc. et λ du cuivre étant 1.54 \AA ; les coefficients d'absorption massiques μ/ρ de la Si et de l' O pour cette radiation étant 53 et 9, avec $\rho = 1,429$ pour oxygène et ρ moyen pour Si et Al égal $= 2,45$, on a:

$$\mu = 130 \text{ pour } Si \text{ ou } Al,$$

$$\mu = 12,88 \text{ pour } Ox.$$

Si on remplace dans ce volume des atomes de Si par des atomes d' O , l'absorption va diminuer. Supposons qu'il y ait autant d'atomes de Si que d' O , le coefficient d'absorption μ du mélange sera =

$$\frac{130 + 12,88}{2} = 71,4.$$

Si la quantité d' O augmente par rapport à celle du silicium le μ va encore diminuer dans les mêmes proportions.

$$\text{Dans le cas du quartz: } Si = 28 : O^2 = 32 \quad R = \frac{28}{32} = 0,87.$$

$$\mu = 0,87 \times 71,4 = 62 \text{ et } \mu/\rho = 23$$

$$J/J_0 = e^{-23 \times 0,0003} = e^{-0,0069} = 0,93 \dots$$

Dans le cas du kaolin¹⁾ on a:

$$\begin{array}{l} 4 \cdot Si = 112 \\ 9 \cdot Ox = 144 \end{array} \quad R = \frac{112}{144} = 0,77.$$

$$\mu = 0,77 \times 71,4 = 54,9 \text{ et } \mu/\rho = 24,5$$

$$J/J_0 = e^{-24,5 \times 0,0003} = e^{-0,00735} = 0,93 \dots$$

Le calcul étant approximatif, il serait dérisoire de préciser certaines décimales.

1) Nous prenons ici un cas extrême, car comme on le verra plus loin — dans l'exemple cité — nous avons à comparer du quartz avec un mélange (quartz et kaolin).

On voit donc que la différence d'absorption de ces deux espèces cristallines — avec l'épaisseur de matière utilisée — est absolument négligeable, et a fortiori si on considère les cas: 1° quartz; 2° mélange (quartz et kaolin).

Il faudra s'assurer que le changement de la substance 100% et ensuite de λ et de θ n'influent pas beaucoup sur le pourcentage trouvé et ce n'est qu'à ce prix que l'on sera sûr de ne pas avoir une erreur systématique due à l'extinction primaire. Si le fait était prouvé, on devra: 1° utiliser une λ la plus grande possible ex. après *Cu*, employer cobalt; — fig. 1 et 2 — 2° utiliser un grand θ et 3° des raies de faibles intensités.

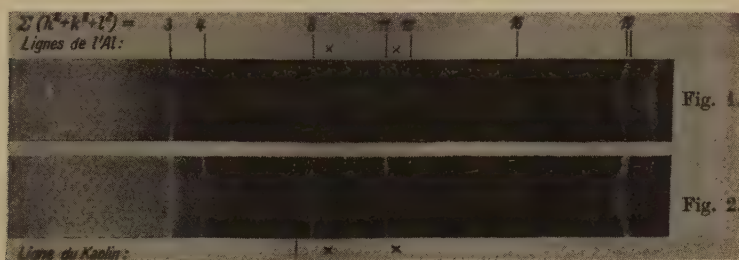


Fig. 1. Fil d'aluminium enduit de quartz pur 100%.

Fig. 2. Fil d'aluminium enduit d'une terre contenant x% de quartz.

Les lignes, dues au quartz et marquées par une croix, sont celles qui ont été utilisées pour le dosage. Ces spectres sont pris avec $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ de Cobalt: $\lambda_1 = 1,785 \text{ \AA}$; $\lambda_2 = 1,789 \text{ \AA}$.

Nos essais effectués sur des mélanges artificiels (mullite + quartz) et (quartz + kaolin) nous ont donnés de très bons résultats¹⁾. Etendus à une terre de composition: $Al_2O_3 = 17,7$; $SiO_2 = 74,3$; $H_2O = 6,6$, nous avons dosé²⁾ comme quartz libre: 47 et 55% dont la moyenne donne 51%. Le calcul effectué en supposant toute l'alumine à l'état de kaolin donne pour le quartz combiné: 21% et pour le quartz libre $(72,3 - 21) = 51,3\%$. La coïncidence ici entre le chiffre observé 51 et le chiffre calculé 51,3, est purement accidentelle. Le chiffre 51% est une moyenne et non un résultat direct. On voit donc que même avec un raffinement de précautions, on ne peut espérer avoir des chiffres immédiats avec

1) Comme on utilise la même substance — ici le quartz — dans l'échantillon 100% et dans le mélange, l'extinction est la même et les résultats trouvés sont beaucoup meilleurs (2 à 3% d'erreur).

2) Voir le détail des calculs avec courbes. fig. 4 et 5.

une erreur inférieure à 10% (47 et 55 au lieu de 51). L'habitude et les perfectionnements inhérents à toute méthode en voie d'utilisation permettront peut-être de réduire ce chiffre à 5%, mais dans l'état actuel de nos connaissances, il semble dérisoire d'espérer mieux.

Précautions à prendre.

1° Utiliser des films dont le noircissement est une fonction linéaire de l'énergie reçue¹). Nous montrons (fig. 3) sur un même graphique deux courbes obtenues avec des films Impérial et Agfa-Laue.

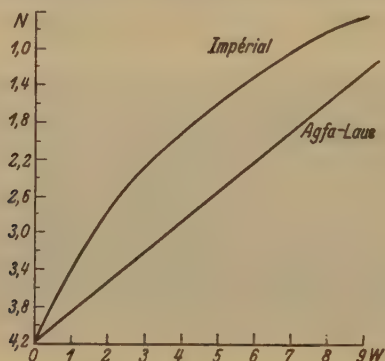


Fig. 3. Rapport du noircissement N à l'énergie irradiante W pour des films Impérial et Agfa-Laue.

On voit que, si on est dans l'obligation d'utiliser des films du type Impérial, on sera obligé de faire de sérieuses corrections aux nombres déduits des mesures microphotométriques.

2° La fente du microphotomètre devra évidemment être identique pour toute une série de mesures. Il est préférable d'employer une méthode de zéro (type microphotomètre Hilger) ou tout au moins être sûr de la constance et de la fidélité de l'appareil employé. On devra chercher — en tâtonnant — l'ouverture de fente la plus favorable. On doit éviter d'avoir des fonds continus trop «hachés» (fente trop fine) mais on doit également se méfier des raies trop «aplaties» (fente trop large). Une règle, presque générale, consiste à observer l'image d'une raie sur l'appareil «récepteur» et de modifier la largeur de la fente, de manière à ce que l'on atteigne approximativement le rapport suivant:

$$\frac{\text{largeur de la fente}}{\text{largeur de l'image de la raie}} = \frac{1}{10}.$$

1) On obtient facilement un calibrage des noircissements au moyen d'un secteur tournant.

3° Au sujet du mouvement hélicoïdal, nous voudrions attirer l'attention sur le fait suivant: ce mouvement est obtenu très simplement au moyen d'un tube épais scié obliquement — dans le sens de la longueur.

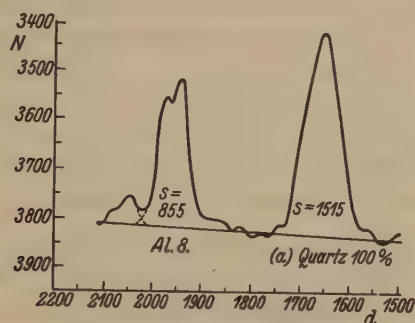


Fig. 4a.

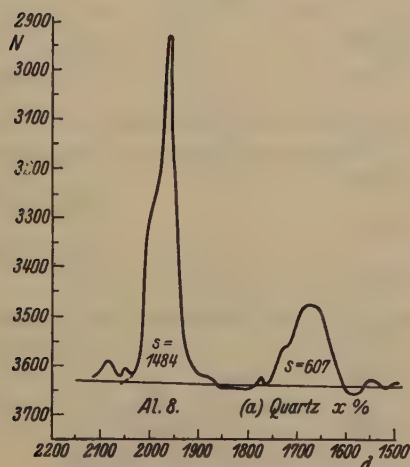


Fig. 4b.

Fig. 4. Courbes photométriques de $Al(220)$ et d'une ligne voisine de quartz, produite par: a) du quartz pur, b) une terre contenant $x\%$ de quartz.

Fig. 4a $Al + quartz 100\%$.

$$\begin{array}{lll} Al \cdot raie (8) & S = 855 & I_1 = \frac{1515}{855} = 1,76. \\ Quartz \cdot raie (a) & S = 1515 & \end{array}$$

Fig. 4b. $Al + quartz x\%$.

$$\begin{array}{lll} Al \cdot raie (8) & S = 1484 & I_2 = \frac{607}{1484} = 0,409, \\ Quartz \cdot raie (a) & S = 607 & \end{array}$$

$$x = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{I_2}{I_1} = \frac{0,42 \cdot mg}{0,21} \cdot \frac{0,409}{1,76} = 0,47,$$

Les deux sections elliptiques glissent l'une sur l'autre. Une partie est fixe, l'autre est entraînée par un mouvement d'horlogerie imprimant une dizaine de tours par heure. Une tige traverse le tube qui tourne et chaque point du fil d'Al fixé au bout de cette tige décrit donc une trajectoire hélicoïdale par rapport au faisceau de rayons X. Un simple

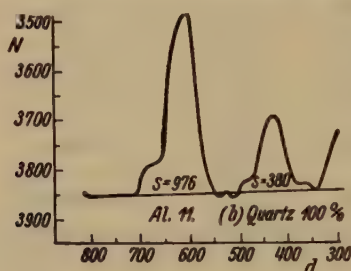


Fig. 5a.

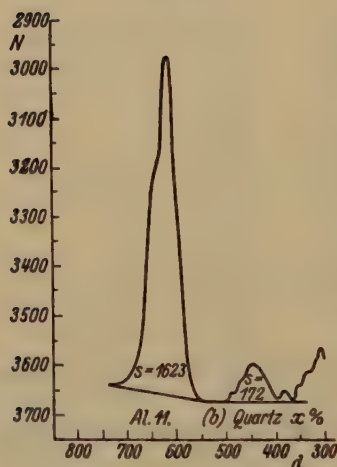


Fig. 5b.

Fig. 5. Courbes photométriques de Al (314) et d'une ligne voisine de quartz, produite par: a) du quartz pur, b) une terre contenant x% de quartz.

Fig. 5a. Al + quartz 100%.

$$\begin{array}{lll} \text{Al} \cdot \text{raie (11)} & S = 976 & I_1 = \frac{380}{976} = 0,389. \\ \text{Quartz} \cdot \text{raie (b)} & S = 380 & \end{array}$$

Fig. 5b. Al + quartz x%.

$$\begin{array}{lll} \text{Al} \cdot \text{raie (11)} & S = 1623 & I_2 = \frac{172}{1623} = 0,106, \\ \text{Quartz} \cdot \text{raie (b)} & S = 172 & \end{array}$$

$$x = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{I_2}{I_1} = \frac{0,42 \cdot \text{mg}}{0,21} \cdot \frac{0,106}{0,389} = 0,55.$$

réveil-matin peut faire l'affaire. Il suffira de changer l'échappement et d'utiliser l'arbre de l'aiguille des minutes. Il est indispensable de changer l'échappement, car 1 tour par heure n'est pas suffisant pour des expositions courtes.

4° Il faut absolument filtrer la radiation K_{β} .

5° Dans les graphiques des courbes microphotométriques, il faut utiliser l'échelle la plus favorable, à chaque raie, et ramener ensuite les surfaces trouvées à la même échelle bien entendu¹⁾.

6° Se méfier des raies trop voisines, particulièrement des doublets dus à $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ donnant un fond continu mal défini.

La première partie de ce travail a été poursuivie à Paris, et complètement achevée à Manchester au laboratoire du Professeur W. L. Bragg. Les moyens financiers ayant été avancés par la Cie de St-Gobain, Chauny et Cirey. Je voudrais exprimer ici mes bien vifs remerciements au Professeur W. L. Bragg ainsi qu'aux différents travailleurs de son laboratoire particulièrement à MM. Bradley et Jay pour leurs conseils et leur aimable hospitalité.

Je suis très reconnaissant à la Cie de St-Gobain, qui a bien voulu m'accorder l'autorisation de publier ces résultats.

Paris, le 5 Mai 1932.

Reçu le 3 juin 1932.

1) Pour la commodité de l'impression, nos courbes *a* et *b*, sont données avec une échelle identique.

Röntgenuntersuchungen an polymeren und monomeren Butadiensulfonen. (Über hochpolymere Verbindungen.)

70. Mitteilung¹⁾.

Von

Erwin Sauter in Freiburg i. Br.

(Mit 11 Textfiguren.)

Die Reaktionsprodukte von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Äthylen, Propylen, Butadien, Isopren, Dimethylbutadien mit Schwefeldioxyd sind hochpolymere Produkte, die unter dem Polarisationsmikroskop keine Kristallite erkennen lassen. Sie zeigen geringe Doppelbrechung. Daß die Moleküle in diesen Substanzen gittermäßig angeordnet sind, ergibt sich aus den folgenden Debye-Scherrer-Diagrammen:

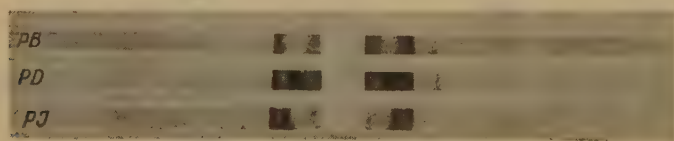


Fig. 1. Polybutadiensulfon (*PB*), Polydimethylbutadiensulfon (*PD*), Polyisopren-sulfon (*PJ*).

Die Polyensulfone sind in allen bekannten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit konzentrierter Salpetersäure liefern sie hochviskose Lösungen. Durch Verdünnen mit Wasser werden die polymeren Sulfone wieder unverändert ausgefällt. Ritzenthaler²⁾ hat dies durch Untersuchung der Wiederauflösung und der Verbrennung der Stoffe nachweisen können. Röntgeno-

1) 63.—69. Mitteilung vergl. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932, Verlag J. Springer.

2) Dissertation B. Ritzenthaler, Freiburg 1931. Über diese Arbeit wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

metrisch bestätigt sich diese Tatsache. Unbehandeltes (1.) und gefälltes Polybutadiensulfon (2.) ergeben identische Röntgendiagramme (s. Fig. 2).

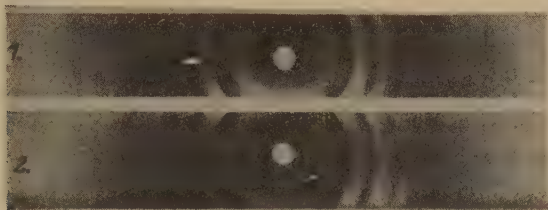


Fig. 2.

Wir haben bei den Polysulfonen wieder wie bei den Polyoxymethylenen und bei der Cellulose¹⁾ ein ausgezeichnetes Beispiel dafür, daß Fadennmoleküle ein Makromolekülgitter²⁾ bilden.

Zum Unterschied von den Polyoxymethylenen und von der Cellulose existieren hier neben den Polysulfonen beständige kristallisierte monomere Produkte, die, wie Ritzenthaler (loc. cit.) zeigen konnte, durch bestimmte Versuchsbedingungen in quantitativer Ausbeute erhalten werden können. Monomeres Butadiensulfon, Isopren sulfon, Dimethylbutadiensulfon geben niederviskose Lösungen und lassen sich wegen ihrer großen Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln gut umkristallisieren. Hier seien zum Vergleich gegen die polymeren Sulfone auch die Debye-Scherrer-Diagramme der 3 monomeren Sulfone wiedergegeben.

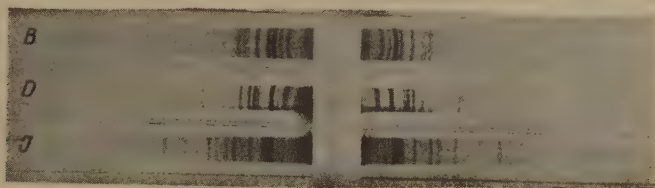


Fig. 3. Monobutadiensulfon (B), Monoisopren sulfon (J), Monodimethylbutadiensulfon (D).

Im folgenden wird zunächst über den Kristallbau der monomeren Sulfone Näheres berichtet. Die Auswertung der Diagramme der Polysulfone bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten, da es bisher

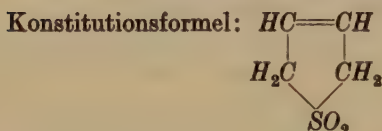
1) Vgl. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. loc. cit. 2) Siehe auch H. Staudinger u. R. Signer, Z. Krist. 70, 193. 1929.

noch nicht gelang, höher orientierte Präparate zu erhalten. Am meisten Aussicht hierfür besteht beim Polyisoprensulfon. Dieses wird beim Erwärmen kautschukähnlich und läßt sich zu Fäden ausziehen, die ihre Faserstruktur bei normaler Temperatur beibehalten.

In der Elementarzelle der monomeren Sulfone haben wir eine Vernetzung der Mikrobausteine nur durch Molekülgitterkräfte vor uns, die sich über die 3 Translationsrichtungen des Raumes erstrecken. Im Elementarkörper der hochpolymeren Sulfone betätigen sich dagegen in einer Richtung normale chemische Kovalenzen, in den beiden andern Richtungen aber Molekülgitterkräfte. Wie bei den Polyoxymethylenen und bei der Cellulose läßt sich aus der Identitätsperiode in der Richtung der Hauptvalenzketten der Moleküle kein unmittelbarer Schluß auf die Länge der Makromoleküle ziehen.

Die Röntgenuntersuchungen an monomerem Butadiensulfon, Isoprensulfon und Dimethylbutadiensulfon.

A. Monomeres Butadiensulfon.



Molekulargewicht = 118, Schmelzpunkt = 65,5° C.

1. Kristallisierbarkeit, Dichte.

Besonders schöne flächenreiche Kristalle dieses Sulfons erhält man durch Eindunsten der alkoholischen Lösung bei Zimmertemperatur. Aus Aceton entstehen häufig Zwillingskristalle von blättchenförmigem Habitus. Wegen der großen Löslichkeit des Butadiensulfons in fast allen bekannten Lösungsmitteln wurde die Dichtemessung mit Hilfe der Mohrschen Waage nach der Schwebemethode in folgender Weise ausgeführt: als Schwebemischung wurde eine mit Butadiensulfon gesättigte Cyclohexanlösung verwendet, die mit ebenso gesättigter Bromoformlösung bis zur Schwebbedichte versetzt wurde. Die Dichte ergab sich zu 1,50 bei 17° C.

2. Kristallographische Voruntersuchung.

Die Kristalle des Butadiensulfons gehören dem monoklinen Kristallsystem an. In der Zone der *b*-Achse wurden mit einem einfachen Reflexionsgoniometer folgende Winkel gemessen.

Tabelle.

Flächen- name	Teilkreis- stellung	Normalenwinkel	
		zwischen	in Grad
001	239° 31'	001/100	48° 54'
100	190° 37'	001/102	97° 41'
102	141° 50'	102/001	82° 20'
001	59° 30'		
100	10° 51'	001/100	48° 39'
102	321° 45'	001/102	97° 45'

Als Winkel zwischen a - und c -Achse wurde gewählt: $\beta' = 48^\circ 46'$. Hieraus ergibt sich der stumpfe Winkel β zu $131^\circ 14' \pm 15'$. Der Winkel β läßt sich auch unmittelbar aus einer Weißenbergischen Röntgengoniometeraufnahme ablesen. Aus einer zu diesem Zweck mit extra kleinem Kristall ausgeführten Drehaufnahme Zone [010], Äquator, bei der sich der Winkel zwischen den Reflexionen ($h00$) und ($00l$) recht genau messen ließ, ergab sich für $\beta = 131^\circ 0' \pm 20'$.

Das Achsenverhältnis $a:b:c$ berechnet sich aus den röntgenometrisch bestimmten Identitätsperioden zu 0,842:1:0,549.

Die Kristallklasse der Butadiensulfonkristalle ist C_{2h} (monoklin prismatisch). Zwei große Einkristalle, deren Basis jeweils etwa 1 cm^2 Größe besaß, ließen das Vorhandensein einer zur b -Achse senkrechten Symmetrieebene eindeutig daran erkennen, daß die für diese Kristallklasse bezeichnende Flächenform $\{hkl\}$, das sog. Prisma IV gut zu beobachten war. Außerdem ergaben piezoelektrische Versuche¹⁾ nach der Kondensatormethode von Giebe und Scheibe keinen Piezoeffekt. Das bedeutet, daß die Kristalle keine polaren Haupt- und Nebenachsen besitzen, also holodrisch sind.

3. Röntgenometrische Untersuchung.

Zur Ermittlung der Translationsgruppe wurden Drehaufnahmen mit folgenden Zonenachsen ausgeführt:

Hauptachsen [100], [010], [001],
 Flächendiagonalen [101], [110], [011],
 Raumdiagonale [111].

1) Für die Ausführung der piezoelektrischen Versuche bin ich Herrn cand. phys. F. Würstlin zu Dank verpflichtet.

Aus allen diesen Aufnahmen ergab es sich, daß der Elementarkörper keinerlei Zentrierungen aufweist und also einfach primitiv ist¹⁾. Die Identitätsperioden der 3 Hauptrichtungen des E.K. sind:

$$a = 9,55 \text{ \AA} \quad b = 11,35 \text{ \AA} \quad c = 6,23 \text{ \AA} \quad (\beta' = 48^\circ 46').$$

Das Volumen der Elementarzelle berechnet sich zu 510 \AA^3 . Für die Zahl der Moleküle im Elementarkörper ergibt sich die Zahl 4. Die quadratische Form lautet:

$$\sin^2 \vartheta_{(hkl)} = 0,0114 h^2 + 0,0271 l^2 - 0,0230 hl + 0,0046 k^2.$$

Daraus erhalten wir für

$$\sin \vartheta_{(010)} = 0,068 \quad \sin \vartheta_{(100)} = 0,107 \quad \sin \vartheta_{(001)} = 0,164.$$

Diese Größen verwenden wir zur Konstruktion des reziproken Gitters derjenigen Zonen, die wir zur Auswertung der Weißenbergischen Röntgengoniometraufnahmen benötigen. Es wurden zur Feststellung der Raumgruppe des Elementarkörpers Röntgengoniometraufnahmen

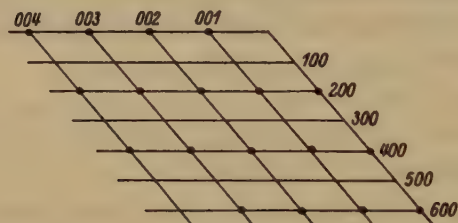


Fig. 4.

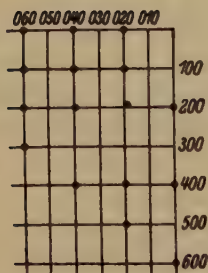


Fig. 5.

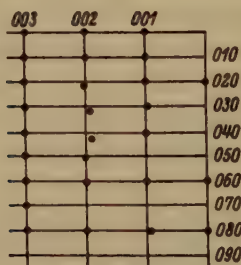


Fig. 6.

Fig. 4. Reziprokes Gitter Zone [010] Äquator.

Fig. 5. Reziprokes Gitter Zone [100] Äquator.

Fig. 6. Reziprokes Gitter Zone [010] Äquator.

1) Der gewählte Elementarkörper enthält als a -Achse nicht die kürzeste Translation, trotzdem wurde diese beibehalten, da in ihr, wie sich später herausstellte, die Gleitrichtung der Spiegelebenen liegt.

gemacht: 1. mit der Drehachse [010], Äquator; 2. Drehachse [001], Äquator; 3. Drehachse [100], Äquator. Diese Aufnahmen genügen, um die zur Ermittlung der Raumgruppe notwendigen Auslöschungsgesetze zu erhalten. Das Ergebnis der Auswertung der Aufnahmen läßt sich aus der Konstruktion des reziproken Gitters mit Hilfe der quadratischen Form und den mit ihren Polarkoordinaten eingetragenen beobachteten Reflexionen am besten übersehen (s. Fig. 4—6).

Aus Fig. 4—6 läßt sich erkennen, daß folgende gesetzmäßigen Auslöschungen vorhanden sind:

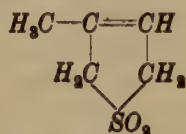
1. $(0k0)$ fehlt in ungeraden Ordnungen,
2. $(h0l)$ fehlt, wenn h ungerade.

Diese Auslöschungsgesetze lassen keine der primitiven Raumgruppen: C_{2h}^i , C_s^i oder C_2^i ausschließen. Wegen der Kristallklassenbestimmung fallen C_2^i und C_s^i weg. Durch die Ermittlung der Translationsgruppe (Γ_m) eliminiert sind die Raumgruppen C_{2h}^3 und C_{2h}^6 . Raumgruppenmäßig besitzt C_{2h}^5 diese Auslöschungen, das für das Butadiensulfon als wahrscheinliche Raumgruppe übrigbleibt. Unter dieser Annahme ist die Symmetrieebene eine Gleitspiegelebene und die dazu senkrechte Achse eine digonale Schraubenachse. In allgemeiner Punktlage ist die Zähligkeit 4 und die Zahl und die Symmetrie der möglichen Inselgruppen $2C_2$. Die 4 Moleküle des Butadiensulfons sind im Elementarkörper also folgendermaßen angeordnet: längs der b -Achse sind 2 Moleküle durch eine diagonale Schraubenachse aufgespindelt mit einer Schraubungskomponente von 5,67 Å und in der Richtung der a -Achse stehen je 2 Moleküle in Gleitspiegelstellung zueinander mit einer Gleitkomponente von 4,78 Å. Die Eigensymmetrie des konstituierenden Mikrobausteins ist in diesem Falle C_1 , d. h. das Butadiensulfonmolekül liegt vollkommen unsymmetrisch im Elementarkörper drin. Da das Butadiensulfonmolekül ein Molekül mit starkem Dipolmoment ist, haben wir in der gefundenen Raumgruppe seines Raumgitters ein schönes Beispiel für die von K. Weißenberg aufgestellte Leitgitterhypothese vor uns. Wir werden sehen, daß auch beim monomeren Isoprenulfon und beim monomeren Dimethylbutadiensulfon das gleiche Prinzip der Verkettung der Dipolmoleküle im Elementarkörper vorhanden ist. Im Sinne der Weißenbergschen Leitgitterhypothese kommen für die spezielle Vernetzung der Mikrobausteine durch die Gitterkräfte vor allem solche Anordnungen in Frage, die eine energetisch plausible Verknüpfung der Moleküldipole enthalten. Zwei Möglichkeiten scheinen uns im Falle des Butadiensulfongitters besonders wahrscheinlich: 1. Die Dipole sind in natürlicher

Anordnung (maximale gegenseitige Anziehung) auf der *b*-Achse aufgeschraubt, in der Gleitrichtung liegen dann 2 Moleküle in Lagen mit überwiegender gegenseitiger Abstoßung. 2. Die Dipole liegen in der Gleitspiegelebene in gegenseitiger Anziehung und in der Schraubenachse die Nachbarn in Abstoßung. Die Frage, wie das Butadiensulfonmolekül zu den Symmetrieelementen des Elementarkörpers liegt, läßt sich aber erst durch eine quantitative Intensitätsdiskussion mit Hilfe des Struktur-faktors und der Anwendung der Abstandsregeln durchführen. Wir begnügen uns vorläufig damit, daß wir aus der Bestimmung der Raumgruppe Auskunft über die Art der Verkettung der Moleküle im Elementarkörper durch die normalen Gitterkräfte erhalten haben.

B. Monomeres Isopren sulfon¹⁾.

1. Chemische Konstitutionsformel.



Molekulargewicht = 132, Schmelzpunkt = 64,0° C.

2. Kristallisierbarkeit, Dichte.

Aus Aceton- und Alkohollösung fallen beim Verdunsten Kristalle von meist planarem Habitus an, die man als Wachstumsformen (reich an Vizinalflächen) erkennen kann. Schöne gleichmäßig ausgebildete Kristalle entstehen durch Verdunsten der Lösungen in Toluol bei Zimmertemperatur. Diese Kristalle zeigen auch Flächen allgemeinsten Lage. Die Dichtemessung wurde in derselben Weise, wie beim Butadiensulfon beschrieben worden ist, ausgeführt. Dichte bei 17° C = 1,36.

3. Kristallographische Voruntersuchung.

Die Kristalle des monomeren Isopren sulfons gehören dem monoklinen Kristallsystem an. In der Zone der *b*-Achse wurden an den meisten Kristallen nur folgende Flächenwinkel beobachtet (gemessen mit dem Reflexgoniometer).

¹⁾ Vgl. Dissertation B. Ritzenthaler, loc. cit. ferner Eigenberger, J. pr. Ch. 106, 325. 1930.

Flächen- name	Teilkreis	Normalenwinkel	
		zwischen	Grad
100	403°30'	100/001	69°18'
001	334°12'	001/101	55°12'
101	279°0'		
100	223°44'	101/100	55°16'
001	154°10'	100/001	69°34'
101	99°0'	001/101	55°10'

Als Winkel β' zwischen a - und b -Achse wurde der Winkel $69^\circ 26'$ gewählt, woraus sich für β der Winkel $110^\circ 34'$ ergibt.

Das Achsenverhältnis $a:b:c$ (aus den röntgenographisch gemessenen Achsen berechnet) ist $0,867:1:0,875$.

Die Kristallklasse des monomeren Isoprensulfons ist mit großer Wahrscheinlichkeit monoklin sphenoidisch, also C_2 . Zu dieser Auffassung kommt man vornehmlich aus der Untersuchung gut ausgebildeter Kristalle. Diese waren dicktafelig nach der Basis ausgebildet. Der sphenoidische Charakter der Flächenformen ist besonders gut an den Formen $\{011\}$, $\{110\}$ und $\{111\}$ zu erkennen, bei denen besonders deutlich das Fehlen einer zur b -Achse senkrechten Symmetrieebene zu beobachten ist.

So wurde beispielsweise bei der Mehrzahl der Kristalle das eine Ende der b -Achse durch das Sphenoid $\{110\}$ abgeschrägt, während das andere Ende von der sphenoidischen Form $\{111\}$ beherrscht wurde. Die durch das eventuelle Vorhandensein einer Symmetrieebene entstehenden Gegenflächen konnten zum Teil nicht beobachtet werden. Wenn sie aber vorhanden waren, so deutete ihr regelmäßig gänzlich verschiedener Habitus darauf hin, daß diese Flächen als selbständige Formen (z. B. auch Sphenoiden) anzusehen sind. Wenn z. B. das eine Ende der b -Achse durch das Sphenoid $\{110\}$ gebildet wurde, dessen beide Flächen an jedem Kristall sehr gut ausgebildet sind, so sind die bei flächenreichen Kristallen (durch eventuelles Wirken der Spiegelebenen gebildeten) beobachtbaren Gegenflächen (Gegensphenoiden) immer recht klein ausgebildet, weil hier die sphenoidische Form $\{111\}$ überwiegt. Versuche, mit der Methode von Giebe und Scheibe einen Piezoeffekt nachzuweisen, gaben kein positives Resultat, obwohl bei C_2 ein Effekt vorhanden sein mußte. Aber die gewiß sehr empfindliche piezoelektrische Untersuchungsmethode hat noch manche Mängel (z. B. versagt sie bei kleineren Kristallen), so daß es uns zweckmäßig erscheint, ihr in dem vorliegenden Fall keine ausschlaggebende Bedeutung beizumessen. Das Ergebnis der röntgeno-

metrischen Untersuchung der gesetzmäßigen Auslöschungen macht die Kristallklasse C_2 unwahrscheinlich und läßt C_2 und C_{2h} übrig. Auch aus später gebrachten Überlegungen heraus geben wir der Kristallklasse C_2 die größere Wahrscheinlichkeit.

4. Röntgenometrische Untersuchung.

Zur einwandfreien Bestimmung der Translationsgruppe wurden außer den Drehaufnahmen um die 3 Achsen des Kristalls wieder solche um 3 Flächendiagonalen des E.K. und um eine Raumdiagonale desselben gemacht. Das Ergebnis ist, daß keine Zentrierungen im Elementarkörper vorhanden sind.

Die Länge der 3 Kanten des E.K. beträgt für:

$$a = 6,60 \text{ \AA} \quad b = 7,62 \text{ \AA} \quad c = 6,67 \text{ \AA} \quad \beta' = 69^\circ 26'.$$

Das Volumen der Basiszelle berechnet sich hieraus zu 345 \AA^3 .

Die Zahl der Moleküle im E.K. ist 1,98, d. h. 2. Wir haben 2 Moleküle Isoprensulfonyl in der Basiszelle.

Die quadratische Form lautet:

$$\sin^2 \vartheta_{(hkl)} = 0,0156 h^2 + 0,0153 l^2 - 0,0160 hl + 0,0102 k^2.$$

Wir erhalten hieraus für

$$\sin \vartheta_{(010)} = 0,401 \quad \sin \vartheta_{(100)} = 0,425 \quad \sin \vartheta_{(001)} = 0,424.$$

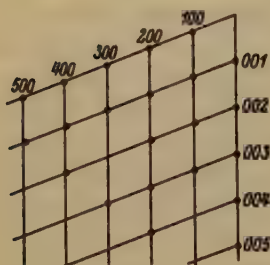


Fig. 7.

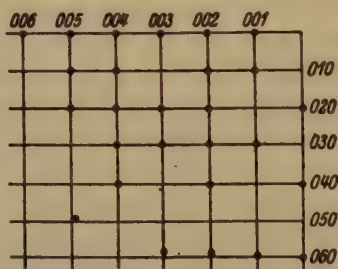


Fig. 8.

Fig. 7. Reziprokes Gitter und Reflexionen der Goniometeraufnahme Zone $[010]$ Äquator.

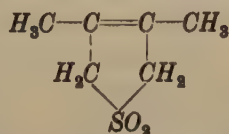
Fig. 8. Reziprokes Gitter und Reflexionen der Goniometeraufnahme Zone $[100]$ Äquator.

Diese 2 Goniometeraufnahmen genügen bereits zur Feststellung der für die Raumgruppe benötigten Auslöschungsgesetze. In der Zone $[010]$ haben wir keine und in der Zone $[100]$ als einziges Auslöschungsgesetz: $(0k0)$ in ungeraden Ordnungen. Dies bedeutet, daß die b -Achse eine

diagonale Schraubenachse ist. Wahrscheinliche Raumgruppen mit Γ_m als Translationsgruppe und diesem Auslöschungsgesetz sind C_{2h}^2 und C_2^2 . Die Entscheidung zwischen diesen ermöglicht die Kenntnis der Kristallklasse. Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß als wahrscheinlichste Kristallklasse C_2 anzunehmen ist. Diese Vermutung wird weiter gefestigt, wenn wir uns den speziellen Aufbau der Symmetrieelemente der Raumgruppen C_{2h}^2 und C_2^2 einmal genauer ansehen. Im Falle der Raumgruppe C_{2h}^2 müssen die beiden in der b -Achse durch diagonale Schraubung miteinander verbundenen Isoprenmoleküle eine so spezielle Lage haben, daß durch jedes Molekül eine Symmetrieebene hindurchgeht. Es gibt aber nur eine einzige Möglichkeit, die dieser Forderung gerecht wird: der Fünfring steht senkrecht zur b -Achse und genau in der Ebene der b -Fläche; seine Atome sind zur Symmetrieebene symmetrisch angeordnet. Liegt aber die Raumgruppe C_2^2 vor, so befindet sich das Isoprenmolekül in allgemeinsten Lage und ist nur der diagonalen Schraubung unterworfen. Vieles spricht dafür, so z.B. die Kristallklassenuntersuchung und die größere Wahrscheinlichkeit der allgemeineren Lage (in Analogie auch zum Butadiensulfon), daß die Raumgruppe des Isoprensulfons C_2^2 ist.

C. Monomeres Dimethylbutadiensulfon.

1. Chemische Konstitutionsformel.



Molekulargewicht = 146, Schmelzpunkt = 135° C.

2. Kristallisierbarkeit, Dichte.

Die besten Kristalle wurden erhalten durch Verdunsten der Lösungen mit Toluol und Alkohol bei Zimmertemperatur. Der Habitus der Kristalle aus Alkohol ist häufig der von länglich prismatischen Nadeln. Die Dichtebestimmung, die wieder nach der bei Butadiensulfon beschriebenen Art und Weise ausgeführt wurde, ergab bei 17° C $\delta = 1,34$.

3. Kristallographische Voruntersuchung.

Das monomere Dimethylbutadiensulfon kristallisiert rhombisch. Es besitzt also höhere Symmetrie als Butadiensulfon und Isoprensulfon.

Das Verhältnis der Achsen $a:b:c$ beträgt 0,623:1:0,610. Es ist aus den röntgenographisch ermittelten Identitätsperioden errechnet.

Zur Feststellung der Kristallklasse wurden piezoelektrische Versuche nach Giebe und Scheibe gemacht, die keinen Piezoeffekt ergaben. Dies spricht dafür, daß die Kristalle keine Hemiedrie und keine Hemimorphie besitzen, daß also die Klasse V_h vorliegt. Wie die röntgenometrische Untersuchung ergab¹⁾, ist im besonderen zwischen den Klassen V_h und C_{2v} zu entscheiden. Da das Vorhandensein einer polaren Hauptachse auch kristallographisch nicht erkannt werden konnte, scheint die Kristallklasse V_h noch wahrscheinlicher zu sein. An guten Kristallen fanden sich meist folgende Formen: Längsprisma (100), Querprisma (010), Querdoma (011), Basis (001) (relativ selten) und häufig die stark ausgebildete rhombische Bipyramide (111). Besonders die immer leicht erkennbare 8flächige Bipyramide schließt mit großer Bestimmtheit das Vorhandensein der Hemimorphie aus, so daß die Klasse V_h ziemlich sichergestellt ist.

4. Röntgenometrische Untersuchung.

Wie früher, so wurden auch beim Dimethylbutadiensulfon neben den Drehaufnahmen um die 3 Hauptachsen des Kristalls solche um die 3 Flächendiagonalen [011], [110], [101] und um die Raumdiagonale [111] ausgeführt, womit die Translationsgruppe einwandfrei ermittelt ist. Es liegen keinerlei Zentrierungen vor, d. h. wir haben das einfach primitive Elementarparallelepiped Γ_v vor uns. Die Identitätsperioden der 3 Achsen betragen:

$$J [100] = 7,55 \text{ \AA}; \quad J [010] = 12,12 \text{ \AA}; \quad J [001] = 7,39 \text{ \AA}.$$

Das Volumen der Basiszelle ist 670 \AA^3 .

Als Zahl der Moleküle im Elementarkörper resultiert $3,9 = 4$. Vier Moleküle Dimethylbutadiensulfon sind also im E.K. enthalten.

Für die quadratische Form ergibt sich der Ausdruck:

$$\sin^2 \vartheta_{(hkl)} = 0,01062 h^2 + 0,00404 k^2 + 0,01083 l^2.$$

Es wird:

$$\sin \vartheta_{(100)} = 0,102, \quad \sin \vartheta_{(001)} = 0,104, \quad \sin \vartheta_{(010)} = 0,0636.$$

Zur Bestimmung der Raumgruppe wurden folgende 3 Röntgengoniometeraufnahmen gemacht, die gerade genügen, um die nötigen Auslöschungsgesetze zu erkennen: Zone [010] Äquator, Zone [100] Äquator und Zone [001] Äquator. Im folgenden sind wieder die reziproken Gitter aus der quadratischen Form konstruiert worden und die beobachteten Reflexe mit Polarkoordinaten eingetragen.

1) Siehe später.

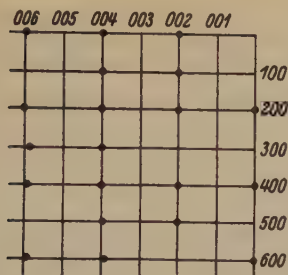


Fig. 9. 1. Zone [010], Äquator.

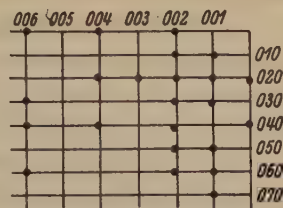


Fig. 10. 2. Zone [100], Äquator.

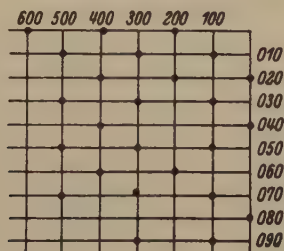


Fig. 11. 3. Zone [001], Äquator.

Aus diesen Aufnahmen können wir folgende Auslöschungsgesetze entnehmen:

1. $h00$ und $00l$ fehlen in ungeraden Ordnungen;
ferner $(h0l)$, wenn l ungerade;
2. $0k0$ und $00l$ fehlen in ungeraden Ordnungen;
3. $h00$ und $0k0$ fehlen in ungeraden Ordnungen;
ferner $(hk0)$, wenn $(h+k)$ ungerade.

Da im rhombischen System die Wahl der Achsen freisteht und zum Vergleich mit den Auslöschungstabellen die Achsen vertauscht werden müssen, wurden im Anschluß an die Herrmannschen Tabellen¹⁾ noch die fünf weiteren Permutationen der obigen Auslöschungsgesetze aufgestellt und einzeln mit den Tabellen verglichen. Dabei ergibt sich, daß die Permutation $(h'k'l' \rightarrow lkh)$ auf die Raumgruppe V_h^{16} stimmt und die Permutation $(h'k'l' \rightarrow lkh)$ auf die Raumgruppe C_{2v}^9 . Der Entscheid zwischen V_h^{16} und C_{2v}^9 ist durch die Kristallklassenbestimmung zugunsten der Raumgruppe V_h^{16} ausgefallen, die wir als die wahrscheinliche Raumgruppe des monomeren Dimethylbutadiensulfons ansehen müssen.

1) K. Herrmann, Z. Krist. 68, 288. 1928.

Wir wollen nun sehen, wie die Mikrobausteine im Elementarkörper angeordnet sind, indem wir uns dabei der Nomenklatur von Rinne-Schiebold¹⁾ bedienen. Die erzeugende Symmetrie der Raumgruppe V_A^{16} besteht aus den Kombinationen:

1. Translationsgruppe Γ_m ,
2. Helicodigyre $\parallel [001]$ durch: 000,
3. Helicodoma; Helicodigyre $\parallel [010]$ durch: $\frac{1}{4}00$, Spiegelebene $\parallel (010)$ durch: 000; Symmetriezentrum in: $\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$.

Der allgemeine Punktkomplex ist das Dihelicopyramidoid, das achtzählig ist. Jeder Punkt allgemeinsten Lage erhält durch die Symmetrieebene $\parallel (010)$ seinen Gegenpunkt und diese zweizählige Gruppe ist zunächst in digonalen Schraubenachsen parallel den 4 $[001]$ -Kanten des E.K. aufgespindelt mit der Schraubungskomponente 3,7 Å. Weiterhin wird aber durch die Wirkung der übrigen Symmetrieelemente (Gleitspiegelung mit $[\frac{1}{2} + \frac{1}{2}]$ und digonale Schraubung längs $[001]$) noch durch die Mitte der Basis $\parallel [001]$ eine digonale Aufschraubung der zweizähligen Punktgruppe gelegt, so daß damit gleichzeitig die übrigen Symmetrieelemente (Helicodigyre, Symmetriezentren) der Raumgruppe erhalten werden. Da im ganzen nur 4 Moleküle Dimethylbutadiensulfon im E.K. vorhanden sind, so ergibt sich, daß die zweizählige Gruppe mit Symmetrieebene einem Dimethylbutadiensulfonmolekül entspricht, das also eine ganz spezielle Lage besitzt. Es ist wahrscheinlich, daß der Fünfring von der Symmetrieebene senkrecht zu seiner Ebene durchschnitten wird, daß also die Richtung der Doppelbindung des Moleküls der *b*-Achse parallel liegt. Die Ebene des Fünfringes selbst kann aber zunächst alle möglichen Lagen im Zonenverband dieser Achse einnehmen. Die Entscheidung hierüber läßt sich erst durch die quantitative Rechnung der Intensitäten ermitteln.

Vergleichen wir noch einmal die Raumgruppen des Isopren sulfons und Butadiensulfons mit der des Dimethylbutadiensulfons. Alle 3 Sulfone besitzen charakteristische Molekül gitter. Durch den stark polaren Bau der einzelnen Moleküle treten die Moleküle immer in solcher Weise zu einem Raumgitter zusammen, daß sich für ihre gegenseitige Vernetzung energetisch leicht verständliche Symmetrieeigenschaften ergeben. K. Weißenberg hat dies in seiner Leitgitterhypothese allgemein zum Ausdruck gebracht. Beim Isopren sulfon, mit 2 Molekülen im E.K., stellt die aufgefundene digonale Schraubenachse die einfachste natürliche Zusammenlagerung der einzelnen Dipole dar. Beim Butadiensulfon,

1) Rinne-Schiebold, Leipzig 1929.

mit 4 Molekülen im E.K. haben wir ebenso die digonale Aufschraubung der Moleküle parallel zur *b*-Achse, nur mit der Erweiterung, daß zwei solcher Schrauben in Gleitspiegelstellung zu den anderen in der halben *a*-Achse liegen. Das Dimethylbutadiensulfongitter ist im Prinzip wie das Butadiensulfongitter beschaffen. Es ist nur rechtwinklig, aber weiterhin dadurch ausgezeichnet, daß das einzelne Molekül im E.K. eine Symmetrieebene enthält. Die monomeren Butadiensulfone besitzen also ganz normale Molekülgitter, in denen die Moleküle untereinander so verkettet sind, wie es auf Grund der Leitgitterhypothese vorauszusehen war.

Zusammenfassung.

Die monomeren und polymeren Sulfone von Butadien, Isopren und Dimethylbutadien stellen eine sehr interessante Stoffgruppe zur röntgenometrischen Strukturforschung hochpolymerer Verbindungen dar. Hier wurden zuerst monomeres Butadiensulfon, Isopren-sulfon und Dimethylbutadiensulfon hinsichtlich ihres Kristallbaues näher untersucht. Es wurde festgestellt, daß Butadiensulfon in der Raumgruppe C_{2h}^5 kristallisiert. Für Dimethylbutadiensulfon ist von den möglichen Raumgruppen V_h^{16} und C_{2v}^9 diejenige von V_h^{16} ziemlich sichergestellt. Beim Isopren-sulfon liegt die Raumgruppe C_2^2 vor, diejenige von C_{2h}^2 , die eventuell noch in Betracht käme, wurde auf Grund kristallographischer und struktureller Betrachtungen für unwahrscheinlich erachtet.

Herrn Prof. Dr. H. Staudinger und Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. Mie danke ich herzlich für das dauernde Interesse auch an dieser Arbeit und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für das gewährte Forschungsstipendium.

Eingegangen den 28. Juni 1932.

The Crystal Structure of Calcium Metaborate, CaB_2O_4 .

By

W. H. Zachariasen and G. E. Ziegler, Chicago.

(With 2 figures.)

1. Introduction.

Crystals of calcium metaborate, CaB_2O_4 , are described in Groth's *Chemische Krystallographie*¹). They are reported to be orthorhombic with axial ratios $a : b : c = 0.539 : 1 : 0.372$. There is a perfect cleavage parallel to (100), a distinct cleavage parallel to (101) and an imperfect one parallel to (010). The density is given as 2.65. The crystals are optically negative with very strong birefringence. The plane of the optical axes is (001), the a -axis being the acute bisectrix. The refractive indices are for Na light: $\alpha = 1.540$, $\beta = 1.656$, $\gamma = 1.682$.

The crystals used in the present investigation were prepared by melting together in a nickel crucible 1 CaO and 1 B_2O_3 . They formed thin needles parallel to the c -axis. The crystallographic information given by Groth was confirmed. No deviation from holohedral symmetry could be found.

We have examined the crystals by means of the oscillation and rotation methods, as well as the powder method. $\text{MoK}\alpha$ radiation was used throughout.

2. Unit Cell and Space Group.

All our observations led to the following unit cell:

$$a = 6.19 \pm 0.02 \text{ \AA}, \quad b = 11.60 \pm 0.04 \text{ \AA}, \quad c = 4.28 \pm 0.01 \text{ \AA}.$$

These values correspond to the axial ratios $0.530 : 1 : 0.369$. The density reported by Groth gives four (3.93) molecules per unit cell. The calculated density is 2.70.

The translation lattice is simple orthorhombic since general planes hkl show no regular absences. However, planes $0kl$ reflect only if $k + l$ is even, planes $h0l$ only if l is even and planes $hk0$ only if h is even.

1) P. Groth, *Chem. Kryst.* **2**, 737. 1908.

Consequently the three pinacoids a , b , c , are all glide planes rather than reflection planes, the translations being $\frac{1}{2}(b+c)$, $\frac{1}{2}c$, $\frac{1}{2}a$ respectively.

Since the unit cell contains so many atoms, it is justifiable to assume that at least some of the atoms occupy general positions. It follows that the correct space group is $Pnca - V_h^{14}$.

The positions of the space group $Pnca$ referred to a center of symmetry as origin become:

Centers of symmetry: (000) $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}00)$ $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$
 $(00\frac{1}{2})$ $(0\frac{1}{2}0)$ $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$.

Twofold axes: $\pm (\frac{1}{2}0u)$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2})$.

General Positions: $\pm (xyz)$ $(x, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2})$ $(x + \frac{1}{2}, y, \bar{z})$ $(x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z)$.

In the unit cell there are only four calcium atoms, which consequently may be placed either in centers of symmetry or on twofold rotation axes. The intensities corresponding to a face centered lattice are on the whole exceptionally high. This fact shows that the calcium atoms must be arranged approximately or accurately in a face centered lattice. Such an arrangement can only be obtained if we put the calcium atoms on the twofold rotation axes with the parameter u close to $\frac{1}{4}$.

If we put the boron or oxygen atoms in special positions, their distance from calcium atoms will become unreasonably small. Consequently we assume that the boron and oxygen atoms occupy general positions, i. e.

$8B$ in $(x_1y_1z_1)$, $8O_I$ in $(x_2y_2z_2)$, $8O_{II}$ in $(x_3y_3z_3)$.

Altogether there are ten degrees of freedom in the structure. We succeeded in determining the ten parameters uniquely and accurately. Without requiring an unreasonable amount of space we will attempt to give an outline of our method of attack.

3. Determination of the Structure.

Parameters in the y -direction.

For the $0k0$ spectra the following intensities were observed:

Table I. Spectra $hk0$.

$0k0$	$\sin \theta$	Int. obs.	F calc.
020	0.0610	w—	23
040	0.1220	s	55
060	0.1831	w	26
080	0.2441	nil	8
0.10.0	0.3051	s	81

The reflection 0.10.0 is strong although the glancing angle is so very high. We must require therefore that there is maximum of co-operation for this reflection. The y parameters for boron and oxygen consequently must be multiple of 0.10 or very nearly so. Because of the space group symmetry we can choose all three parameters in the range 0—0.25. Possible parameter values are thus 0, 0.10 and 0.20. The only combination which can account for the observations in table I. is $y_1 = 0.20$, $y_2 = 0.10$, $y_3 = 0.20$. Small alterations from these ideal values improve the agreement:

$$\begin{aligned} 2\pi y_1 &= 71^\circ, \quad 2\pi y_2 = 32^\circ, \quad 2\pi y_3 = 75^\circ; \\ y_1 &= 0.197, \quad y_2 = 0.089, \quad y_3 = 0.208. \end{aligned}$$

Parameters in the x -direction.

All reflections $hk0$ for which k is odd are due to boron and oxygen atoms only. Of such reflections 210, 290 and 610 are exceptionally strong. The expressions for the structure amplitudes for these three planes are (using the values for the y parameters which we found above):

$$\begin{aligned} 210 &= 8B \sin 2\pi 2x_1 \sin 71^\circ - 8O_I \sin 2\pi 2x_2 \sin 32^\circ \\ &\quad - 8O_{II} \sin 2\pi 2x_3 \sin 75^\circ, \\ 290 &= 8B \sin 2\pi 2x_1 \sin 279^\circ - 8O_I \sin 2\pi 2x_2 \sin 288^\circ \\ &\quad - 8O_{II} \sin 2\pi 2x_3 \sin 315^\circ, \\ 610 &= 8B \sin 2\pi 6x_1 \sin 71^\circ - 8O_I \sin 2\pi 6x_2 \sin 32^\circ \\ &\quad - 8O_{II} \sin 2\pi 6x_3 \sin 75^\circ. \end{aligned}$$

It will be seen that $2\pi x_1$, $2\pi x_2$ and $2\pi x_3$ all must be very close to 45° . (The values 135° , 225° and 315° could, of course, be used with equal justification.) If the three x parameters are exactly equal to 0.125, the reflections $4k0$ with odd k should all be absent. All these reflections with the single exception of 430 are really absent. In order to explain the presence of 430 it becomes necessary, however, to have one or more of the parameters slightly different from 0.125. The values giving the best agreement are the following:

$$\begin{aligned} 2\pi x_1 &= 45^\circ, \quad 2\pi x_2 = 40^\circ, \quad 2\pi x_3 = 50^\circ; \\ x_1 &= 0.125, \quad x_2 = 0.141, \quad x_3 = 0.139. \end{aligned}$$

Parameters in the z -direction.

We have found previously that the parameter u for calcium must be very close to 0.25. From reflections occurring at large glancing angles we can tell that the deviation from the value 0.25 must be less than 0.02.

The reflection 002 is very much stronger than 022. From the expressions for the structure amplitudes:

$$\begin{aligned} 002 &= 4Ca + 8B \cos 2\pi 2z_1 + 8O_I \cos 2\pi 2z_2 + 8O_{II} \cos 2\pi 2z_3, \\ 022 &= 4Ca + 8B \cos 142^\circ \cos 2\pi 2z_1 + 8O_I \cos 64^\circ \cos 2\pi 2z_2 + \\ &\quad 8O_{II} \cos 150^\circ \cos 2\pi 2z_3. \end{aligned}$$

We see that $\cos 2\pi 2z_1$, $\cos 2\pi 2z_2$, $\cos 2\pi 2z_3$ all must be negative, i. e. $2\pi z_1$, $2\pi z_2$, $2\pi z_3$ lie between the limits 45° — 135° or 225° — 315° .

The fact that 351 is very weak shows that $\sin 2\pi z_2$ is negative and $\sin 2\pi z_3$ positive. Since 161 is absent it follows that $\sin 2\pi z_1$ is negative. Consequently $2\pi z_1$ and $2\pi z_2$ must both lie around 270° , $2\pi z_3$ on the other hand around 90° .

The reflections 044 and 043 are both nil, whereas 034 and 033 appear with medium strong and medium intensity. These observations are explained if we let $\cos 2\pi z_1$ and $\cos 2\pi z_3$ have the same sign, opposite to that of $\cos 2\pi u$, while $\cos 2\pi z_2$ is very small. If we choose $2\pi u$ greater than 90° , $2\pi z_1$ must consequently lie in the fourth quadrant, $2\pi z_2$ must be very close to 270° and $2\pi z_3$ must lie in the first quadrant. We have thus found the following ranges: $2\pi u$ slightly greater than 90° , $2\pi z_1$ in the range 270° — 315° , $2\pi z_2$ close to 270° and $2\pi z_3$ in the range 45° — 90° . By careful considerations of suitable reflections these ranges can be narrowed down considerably. The set of parameter values which we found to give best agreement is:

$$\begin{aligned} 2\pi u &= 95^\circ, \quad 2\pi z_1 = 305^\circ, \quad 2\pi z_2 = 260^\circ, \quad 2\pi z_3 = 60^\circ; \\ u &= 0.264, \quad z_1 = 0.847, \quad z_2 = 0.722, \quad z_3 = 0.167. \end{aligned}$$

The satisfactory agreement between observed and calculated intensities can be seen from an inspection of the tables.

4. Discussion of the Structure.

In fig. 1 we have given a projection of the lattice on the c -face.

Each calcium atom is surrounded by eight oxygen atoms in the first sphere of coordination. There are two O_{II} atoms at a distance of 2.55 Å, two O_I atoms at 2.38 Å, two at 2.47 Å and two at 2.68 Å. The average distance calcium to oxygen is 2.52 Å and compares favourably with the value 2.49 Å deduced from the ionic radii published by the senior author¹⁾.

1) W. H. Zachariasen, Z. Krist. 80, 137. 1931.

The appreciable differences which exist between the individual distances can be satisfactorily accounted for by the repulsion between calcium and boron atoms.

Table II.
Comparison Between Observed and Calculated Intensities,
 $hk0$ spectra.

$hk0$	$\sin \theta$	Int. obs.	F calc.	$hk0$	$\sin \theta$	Int. obs.	F calc.
020	0.0610	vw	20	430	0.2462	w—	—16
200	0.1143	s	—61	440	0.2592	wm	39
210	0.1183	vs	—91	280	0.2695	w	—37
040	0.1220	s	55	450	0.2748	nil	—1
220	0.1296	m	—48	460	0.2928	wm	52
230	0.1464	nil	0	290	0.2974	w	48
240	0.1672	s	—61	0.10.0	0.3051	s	84
060	0.1831	w	22	470	0.3128	nil	7
250	0.1906	vw	—19	2.10.0	0.3258	w	—34
260	0.2158	ms—	—51	480	0.3344	wm	58
400	0.2286	vw	—24	600	0.3429	w	—33
410	0.2306	nil	4	610	0.3443	vw	36
420	0.2366	ms	66	620	0.3483	w	—45
270	0.2422	vw	2	630	0.3549	nil	—2
080	0.2441	nil	10				

Table III.
Comparison Between Observed and Calculated Intensities,
 $0kl$ spectra.

$0kl$	$\sin \theta$	Int. obs.	F calc.	$0kl$	$\sin \theta$	Int. obs.	F calc.
020	0.0610	vw	20	062	0.2468	w—	—19
011	0.0882	nil	—3	013	0.2502	nil	11
040	0.1220	s	55	033	0.2646	m	38
031	0.1234	ms	—29	091	0.2868	nil	5
002	0.1655	vs	—114	053	0.2914	w—	—35
051	0.1736	w	29	082	0.2949	vw	—23
022	0.1764	m	—46	0.10.0	0.3051	s	84
060	0.1831	w	22	073	0.3275	w	30
042	0.2057	m—	—38	004	0.3310	w—	29
071	0.2291	vw	—20	024	0.3366	m—	56
080	0.2441	nil	10				

Table IV. Comparison between Observed and Calculated Intensities, hkl spectra.

hkl	$\sin \theta$	Int. obs.	F calc.	hkl	$\sin \theta$	Int. obs.	F calc.
111	0.1051	s—	—33	411	0.2450	vw	— 6
121	0.1176	m	26	322	0.2460	vw	— 8
131	0.1360	s	—47	421	0.2507	nil	4
211	0.1444	nil	3	252	0.2525	vw	11
221	0.1538	vvw	— 8	332	0.2553	vw	— 4
141	0.1582	m	39	271	0.2560	nil	7
231	0.1682	vvw	7	113	0.2566	w	30
112	0.1778	w—	—14	431	0.2598	nil	12
151	0.1827	vs	—86	123	0.2620	w—	—13
122	0.1854	w+	17	181	0.2640	nil	—10
241	0.1866	w+	29	361	0.2641	nil	14
311	0.1928	s+	74	342	0.2678	vw	8
132	0.1976	nil	— 4	133	0.2707	m	38
321	0.1999	nil	— 8	441	0.2720	nil	— 2
212	0.2035	m	36	262	0.2720	m	42
251	0.2078	nil	— 2	213	0.2750	vw	— 7
161	0.2089	nil	—15	223	0.2801	vw	10
222	0.2102	m	42	281	0.2820	nil	11
331	0.2112	w+	45	143	0.2825	vw	—14
142	0.2135	nil	4	352	0.2830	nil	5
232	0.2210	w—	14	412	0.2839	nil	0
341	0.2261	vw	—22	371	0.2861	w	27
261	0.2312	w	—22	451	0.2870	w—	—25
242	0.2352	m	44	233	0.2883	w—	—11
171	0.2361	s	—43	422	0.2888	w+	—41
312	0.2403	w—	12	191	0.2925	m	—41
351	0.2440	w	16	511	0.2991	w	—40

Table V. F -Curve values (MoK_α).

$\sin \theta$	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40
Ca^{+2}	18.0	17.4	15.6	13.7	11.9	10.3	9.0	8.2	7.6
B^{+1}	4.0	3.5	2.7	2.2	1.9	1.8	1.7	1.5	1.4
O^{-1}	9.0	8.2	6.6	5.2	4.1	3.3	2.6	2.2	1.9

Table VI. Final Parameter Values.

	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$	x	y	z
Ca	90°	0°	95°	0.250	0	0.264
B	45°	71°	305°	0.125	0.197	0.847
O_I	40°	32°	260°	0.111	0.089	0.722
O_II	50°	75°	60°	0.139	0.208	0.167

A boron atom is surrounded by three oxygen atoms at an average distance of 1.36 Å. The individual distances are $B-O_I$ 1.37 Å, $B-O_{II}$ 1.34 Å and 1.38 Å. The three oxygen atoms form an almost equilateral triangle with boron lying at the centre. The oxygen to oxygen distances in each triangle are O_I-O_{II} 2.36 Å and 2.37 Å and $O_{II}-O_{II}$ 2.35 Å. In hambergite, $Be_2BO_3 \cdot OH$ one of us found the average distances $B-O$ 1.35 Å and $O-O$ 2.35 Å¹).

In each BO_3 triangle two of the oxygen atoms are shared with other BO_3 -groups. In this manner endless strings of average composition $(BO_2)_n$ are formed. The strings are oriented parallel to the c -axis and four such strings traverse each unit cell. The BO_3 -groups are oriented with their planes very nearly parallel to the a -face. Strong negative birefringence with the a axis as the acute bisectrix is the result.

The closest distance of approach between oxygen atoms from different BO_3 groups is 2.76 Å. An oxygen atom of the first kind O_I is linked to one boron atom and to three calcium atoms, whereas an oxygen atom of the second kind, O_{II} , is linked to two boron atoms and one calcium atom. The sum of the strength of the bonds ending upon oxygen atoms is thus 1.75 and 2.25 respectively, so that Pauling's principle of balanced valence is approximately satisfied²).

The atomic arrangement which we have found for calcium metaborate accounts for the observed cleavage.

We are indebted to Mr. L. G. Hall for the preparation of the crystals.

5. Summary.

Crystals of calcium metaborate, CaB_2O_4 , were examined by means of the oscillation, rotation and powder methods. The dimensions of the orthorhombic unit cell are: $a = 6.49 \pm 0.02$ Å, $b = 11.60 \pm 0.04$ Å, $c = 4.28 \pm 0.04$ Å. The axial ratios are 0.530 : 1 : 0.369 as compared to 0.539 : 1 : 0.372 given in Groths Chemische Krystallographie. The unit cell contains four molecules. The observed density is 2.65, the calculated density 2.70. The space group is $Pnca-V_h^{14}$.

The four calcium atoms are situated on twofold rotation axes with coordinates $\pm (\frac{1}{4}0u)$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + u$). One set of eight boron atoms and two sets of eight oxygen atoms are lying in general positions with coordinates: $\pm (xyz)$ ($x, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2}$) ($x + \frac{1}{2}, y, \bar{z}$) ($x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$). The values of the ten parameters involved were determined entirely on

1) W. H. Zachariasen, Z. Krist. **76**, 289. 1931.

2) L. Pauling, J. Am. chem. Soc. **51**, 1040. 1929.

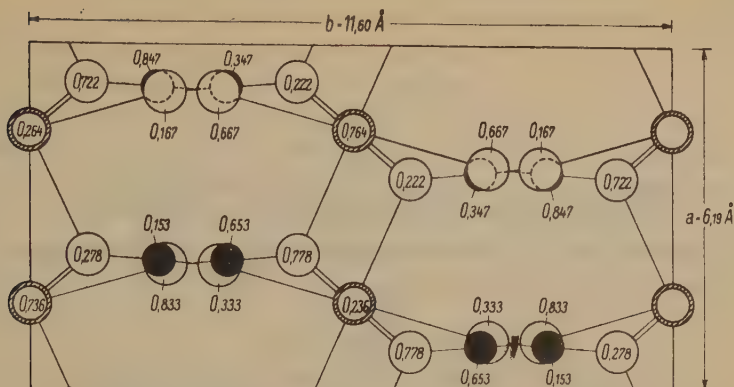


Fig. 1. A projection of the structure on the *c*-face. Large open circles represent oxygen atoms, small filled circles represent boron atoms and cross-hatched circles represent calcium atoms. Numbers give heights above projection plane in fractions of the *c*-axis. Bonds are represented by connection lines.

the basis of observed intensities of reflections. The final parameter values are: For *Ca* $u = 0.264$, for boron $x = 0.125$, $y = 0.197$, $z = 0.847$, for oxygen atoms of the first set $x = 0.111$, $y = 0.089$, $z = 0.722$, for oxygen atoms of the second set $x = 0.139$, $y = 0.208$, $z = 0.167$.

Each calcium atom is surrounded by eight oxygen atoms at an average distance of 2.52 Å. Each boron atom is lying at the center of nearly equilateral triangles formed by the three surrounding oxygen atoms. The distances within a BO_3 -group are $\text{B}-\text{O}$ 1.36 Å and $\text{O}-\text{O}$ 2.36 Å. The BO_3 -groups are linked together so as to form endless strings parallel to the crystallographic *c*-axis.

The atomic arrangement accounts for the optical properties and for the cleavage.

Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago, June 1932.

Received June 26th, 1932.

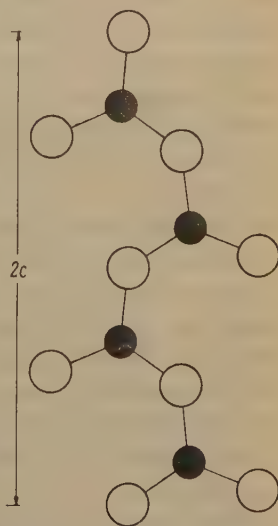


Fig. 2. A part of the $(\text{BO}_2)_n$ chain.

Die naturwissenschaftliche Methode zur Ermittlung kristallmorphologischer Konstanten.

Von

Georg Kalb in Köln.

(Mit 9 Textfiguren.)

Schon früh ist es den Kristallographen, die mit dem Reflexionsgoniometer gearbeitet haben, aufgefallen, daß die Kristallmessungen häufig Winkelschwankungen aufweisen, die weit außerhalb der Fehlergrenzen der Messungen liegen. Man hat sich an den Gedanken gewöhnt, daß in diesen Schwankungen Unvollkommenheiten zum Ausdruck kommen, wie sie jedem natürlichen Körper zuzuschreiben sind, Unvollkommenheiten, die man auf keine bestimmte Ursache eindeutig zurückführen kann. Da lag es nahe, diese „zufälligen“ Fehler bei Häufung der Messungen durch die einfache mathematische Methode der Mittelwertbildung möglichst zu beseitigen. Noch heute sehen die meisten Kristallographen in der allgemeinen Anwendung dieser mathematischen Methode die Beantwortung der Frage nach der genauen Ermittlung kristallmorphologischer Konstanten.

Und doch hat schon Schuster (1885) in seiner klassischen Danburitarbeit den Nachweis geführt, daß man bei dieser Kristallart durch Mittelwertbildung für bestimmte Flächenwinkel zu ganz falschen Ergebnissen kommt. Schuster war es auch, der die Winkelschwankungen beim Danburit eindeutig auf eine bestimmte Ursache, nämlich die Vizinalerscheinungen als gesetzmäßige Oberflächenbildungen der Kristalle zurückführte.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Vizinalbildungen ganz allgemeine Erscheinungen der Kristalloberfläche darstellen, denen Gesetzmäßigkeiten zugrunde liegen, deren Erforschung erst in den Anfängen steht. Daraus folgt aber die Forderung, daß wir bei jeder Kristallmessung die naturwissenschaftliche Methode zugrunde legen müssen, die in der individuellen Erforschung der Kristalloberfläche einer Kristallart besteht, soweit sie für die Kristallmessung in Frage kommt. Wir wollen nun an einer kleinen Zahl natürlicher Kristallarten, deren

Vizinalerscheinungen wir in der letzten Zeit genauer untersucht haben, die Anwendung der naturwissenschaftlichen Methode zur Ermittlung kristallmorphologischer Konstanten aufzeigen.

Wir beginnen unsere Betrachtung mit einem aus der Literatur entnommenen Beispiel, das die bisher allgemein angewandte mathematische Methode zu rechtfertigen scheint, nämlich mit der Bestimmung der Winkel zweier Oktaederflächen, die auf Grund der Symmetrie $70^{\circ} 31' 44''$ betragen müssen. Brauns (1887) maß an einem Spinelloktaeder von Ceylon alle Winkel über die 12 Kanten (Tabelle I) und erhielt im Mittel

Tabelle I.

Messung der Oktaederwinkel über die 12 Kanten an einem Spinelloktaeder von Ceylon (Brauns 1887).

$70^{\circ} 29' 18''$	$70^{\circ} 32' 12''$
70 29 34	70 32 24
70 30 52	70 32 32
70 30 56	70 32 36
70 31 8	70 32 36
70 31 36	70 34 2

Mittel $70^{\circ} 31' 39''$ ($70^{\circ} 31' 44''$ berechnet)

einen Wert, der mit dem theoretischen Wert vollkommen übereinstimmt, obwohl die Einzelwerte zum Teil deutlich außerhalb der Fehlergrenzen der Messung liegen.

Schon anders verhält es sich bei einem zweiten Beispiel der Messung von Oktaederwinkeln: Brauns (1887) hat 5 Bleinitratoktaeder gemessen, die in einer Kristallisierschale mit einer Oktaederfläche aufgewachsen waren (Tabelle II). Wir sehen, daß die Werte der Winkel über die Kanten im Mittel zu klein, die Werte der Winkel über die Ecken im Mittel zu groß im Vergleich mit den theoretischen Werten ausgefallen sind. Brauns vermutete, daß für die auffallenden Abweichungen eine bestimmte äußere Ursache, nämlich die Gravitation verantwortlich gemacht werden könne. Nach dieser Erklärungsweise ist aber nicht einzusehen, warum die Abweichungen bei den Winkeln über die Kanten entgegengesetzt zu denen bei den Winkeln über die Ecken liegen sollen. Da bekanntlich die Oktaederflächen des Bleinitrat durch dreiseitige Vizinalpyramiden vertreten werden, die in Abhängigkeit von der Lage der Kristalle beim Wachstum Verzerrungen erleiden können, so sind die von Brauns an beim Wachstum bestimmt gelagerten Oktaedern (Oktaederfläche als Auflagefläche) gefundenen regelmäßigen Winkelabweichungen verständlich (Fig. 1). Wir sehen an diesem Beispiele,

Tabelle II.

Winkelmessung an 5 Bleinitratoktaedern, die mit einer Oktaederfläche aufgewachsen waren (Brauns 1887).

Winkel zwischen der oberen Oktaederfläche	
und den drei an den Kanten anstoßenden Oktaederflächen	und den drei an den Ecken anstoßenden Oktaederflächen
70°25'48''	109°23'54''
70 25 54	109 26 34
70 26 8	109 26 58
70 27 34	109 27 2
70 29 13	109 27 26
70 29 20	109 28 22
70 29 27	109 28 24
70 29 29	109 28 40
70 30 14	109 29 11
70 30 53	109 30
70 31	109 30 40
70 31 24	109 30 48
70 31 32	109 31 4
70 31 36	109 32 48
70 32 55	109 33 28
Mittel 70°29'30''	109°29' 4''
berechnet 70°31'44''	109°28'16''

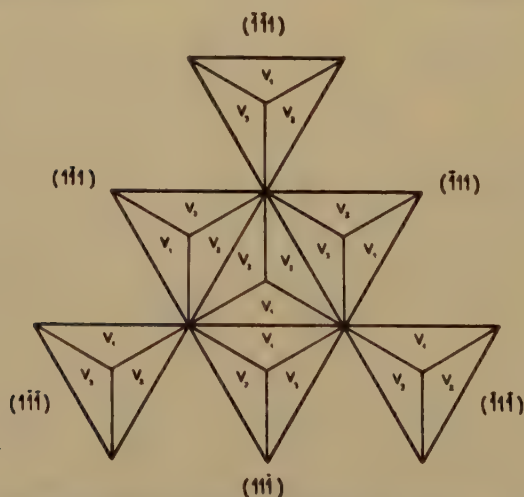


Fig. 4. Die trisymmetrischen dreiseitigen Vizinalpyramiden auf den Oktaederflächen gestatten die Bestimmung der Oktaederflächenlage (ϕ) aus den Flächenlagen

der drei Vizinalflächen nach der Formel $\phi \wedge V_1 = \frac{1}{2} \left(V_1 \wedge \frac{V_2}{V_3} \right)$.

daß die allgemeine Anwendung der mathematischen Methode der Mittelwertbildung zu zweifelhaften Ergebnissen führen kann, solange man nicht die Oberflächenerscheinungen der Kristalle genau berücksichtigt.

Die naturwissenschaftliche Methode der Kristallmessung an Oktaedern von Alaun hat Miers (1904) zum ersten Male gezeigt. Miers beobachtete, daß jede Oktaederfläche des Alaun am Reflexionsgoniometer im allgemeinen drei scharfe Reflexe hervorruft, die den drei Vizinalflächen einer Vizinalpyramide entsprechen, durch die jede Oktaederfläche vertreten wird. Da diese drei Vizinalflächen schwankende, aber in Abhängigkeit von der Flächensymmetrie unter sich gleiche Lage zur Grundfläche aufweisen, war es Miers möglich, mit Hilfe der drei Vizinalflächen die Lage der an der Kristalloberfläche überhaupt nicht vorhandenen Oktaederflächen und damit die Oktaederwinkel in Übereinstimmung mit den theoretischen Werten zu berechnen (Tabelle III). Miers konnte auch zeigen, daß nicht jeder Kristall zu einer solchen Messung verwendbar ist: Wenn nämlich auf den zu messenden Oktaederflächen nicht alle drei Vizinalflächen gleichmäßig ausgebildet sind, sondern durch Verzerrung eine oder zwei Vizinalflächen zurückgedrängt oder gar unterdrückt sind, so daß man nur zwei oder gar nur einen Reflex von jeder Oktaederfläche beobachten kann. In diesen Fällen ist eine Kristallmessung einfach unmöglich. Wenn wir bedenken, daß solche Fälle von Verzerrungen der Vizinalerscheinungen viel häufiger sind als die Fälle mit annähernd idealen Vizinalerscheinungen, dann kann man verstehen, daß noch lange nicht jeder Kristall, auch wenn er gut reflektierende Flächen aufweist, zu einer einwandfreien Kristallmessung geeignet ist.

Tabelle III.
Messung der Oktaederwinkel am Alaun (Miers 1904).

Beobachtete Lage der Vizinalflächen	Differenz	Berechnete Lage der Oktaederflächen
(111) $\left\{ \begin{array}{ll} V_2, V_3 & 328^\circ 5' \\ V_1 & 327 \ 57\frac{1}{4} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ 7\frac{3}{4}' \end{array} \right\}$	$328^\circ 2'$
(11 $\bar{1}$) $\left\{ \begin{array}{ll} V_1 & 257 \ 40\frac{1}{4} \\ V_2, V_3 & 257 \ 26\frac{1}{2} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ 13\frac{3}{4} \end{array} \right\}$	$257 \ 31$
($\bar{1}\bar{1}1$) $\left\{ \begin{array}{ll} V_2, V_3 & 148 \ 6\frac{1}{4} \\ V_1 & 147 \ 56\frac{3}{4} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ 9\frac{1}{2} \end{array} \right\}$	$148 \ 3$
($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) $\left\{ \begin{array}{ll} V_1 & 77 \ 39\frac{1}{4} \\ V_2, V_3 & 77 \ 26\frac{1}{2} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ 12\frac{3}{4} \end{array} \right\}$	$77 \ 31$

Wir führen noch zwei weitere Beispiele der Winkelmessung auf naturwissenschaftlicher Grundlage an, bei denen die zu messenden Winkel ebenfalls auf Grund der Symmetrie theoretisch festgelegt sind.

Bei Granatdodekaedern vom Oberalpstock in der Schweiz erscheinen die rhombisch abgegrenzten Dodekaederflächen in der Richtung der kürzeren Diagonale wie gebrochen; sie werden durch zwei Vizinalflächen vertreten, die in der Richtung der kürzeren Diagonale einen aus-

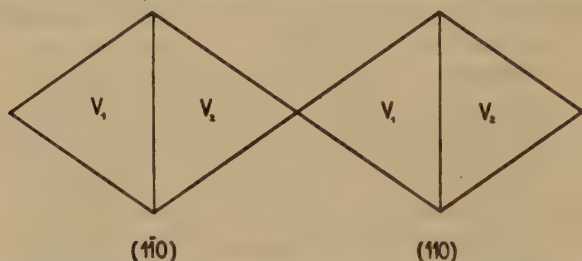


Fig. 2. Die disymmetrischen Vizinaldomen auf den Dodekaederflächen des Granat gestatten die Bestimmung der Grundflächenlagen (d) aus den Vizinalflächenlagen nach der Formel $d \wedge V_1 = \frac{1}{2}(V_1 \wedge V_2)$.

springenden Winkel bilden (Fig. 2). Solche Dodekaederflächen geben am Reflexionsgoniometer je zwei scharfe Reflexe. Nun fragt es sich, ob man in einer [100] Zone die Lage der Dodekaederflächen mit Hilfe der Vizinalflächen bestimmen und damit die Dodekaederwinkel über die vierzähligen Ecken (90°) berechnen kann. Die Tabelle IV enthält die Antwort.

Tabelle IV.

Messung der Dodekaederwinkel über die vierzähligen Ecken (90°) eines Granatdodekaeders vom Oberalpstock, Schweiz.

Beobachtete Lage der Vizinalflächen	Differenz	Berechnete Lage der Dodekaederflächen
(110) $\left\{ \begin{array}{l} V_2 \quad 181^\circ 22' \\ V_1 \quad 179 \quad 49 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2^\circ 3' \end{array} \right.$	$180^\circ 20' 30''$
(110) $\left\{ \begin{array}{l} V_2 \quad 91 \quad 38 \quad 30'' \\ V_1 \quad 89 \quad 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \quad 36 \quad 30'' \end{array} \right.$	$90 \quad 20 \quad 15$
(110) $\quad \quad \quad 0 \quad 20 \quad 30$		$0 \quad 20 \quad 30$

Die (100) Flächen des Apophyllit der Seißer Alp werden durch disymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden vertreten (Fig. 3). Jede

(100) Fläche gibt am Reflexionsgoniometer vier scharfe Reflexe. Auf die Frage, ob man in der [001] Zone mit Hilfe dieser Vizinalflächen die Lage der Grundflächen bestimmen und so den Prismenwinkel (90°) berechnen kann, gibt Tabelle V Auskunft.

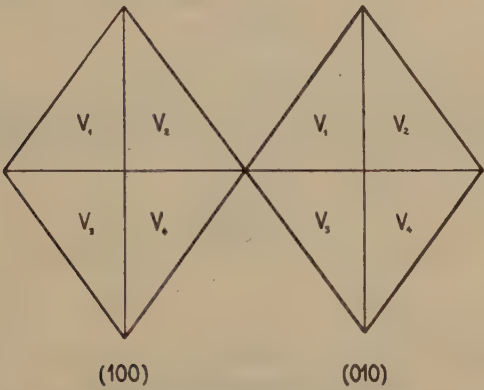


Fig. 3. Die disymmetrischen vierseitigen Vizinalpyramiden auf den (100) Flächen des Apophyllit gestatten die Bestimmung der Grundflächenlagen (a) aus den Vizinalflächenlagen nach der Formel $a \wedge V_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{V_1 \wedge V_3}{V_3 \wedge V_4} \right)$.

Tabelle V.

Messung des Winkels (100): (010) = 90° am Apophyllit (Seißer Alp).

Beobachtete Lage der Vizinalflächen			Differenz	Berechnete Lage der Grundflächen
(100)	V_1, V_3	78° 51' 45''	} 27'	78° 38' 15''
	V_2, V_4	78 24 45		
(010)	V_1, V_3	348 45	} 13 30''	348 38 15
	V_2, V_4	348 31 30		

Aus der Symmetrie der Vizinalerscheinungen der bisher betrachteten Fälle folgt, daß hier auch die alte Zufallsmethode der Winkelmessung durch Mittelwertbildung zum gleichen Ziele geführt hätte, wie es ja in der Tat das zuerst angeführte Beispiel der Oktaedermessung am Spinell gezeigt hat.

Wir gehen nun zu Beispielen der Winkelmessung auf naturwissenschaftlicher Grundlage über, bei denen die zu messenden Winkel nicht durch die Symmetrie festgelegt sind, sondern nur durch die Erfahrung kontrolliert werden können.

Die Prismenflächen (110) des Baryt werden durch monosymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden vertreten (Fig. 4 und 5). Zur Messung der Prismenwinkel (110): (110) sind die Vizinalflächen V_1 und V_4 nicht zu verwenden: Der Winkel V_1 (110): V_1 (110) ist im Vergleich mit dem Grundwinkel zu groß, während der Winkel V_4 (110): V_4 (110) zu klein ist. Dagegen könnte man den Grundwinkel mit Hilfe der Vizinalflächen V_2 und V_3 genau bestimmen, wenn wir annehmen dürften, daß diese Vizinalflächen genau in den [110] Zonen lägen: Beim Einstellen der [001] Zone am Reflexionsgoniometer müßten die Reflex-

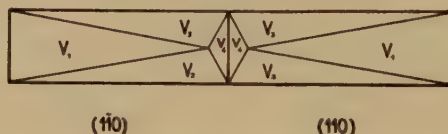


Fig. 4. Beim Baryt nähert sich der Maximalwert des Winkels $\frac{V_2}{V_3}$ (110): $\frac{V_2}{V_3}$ (110) dem Grundwinkel (110): (110).

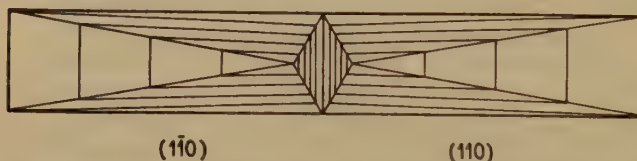


Fig. 5. Die Konvergenz der Riefungen der Vizinalflächen V_2 und V_3 der (110) Flächen am Baryt gegen die a -Achse läßt erkennen, daß der Winkel $\frac{V_2}{V_3}$ (110): $\frac{V_2}{V_3}$ (110) im allgemeinen zu klein ist im Vergleich mit dem Grundwinkel (110): (110).

projektionen der Vizinalflächen V_2 und V_3 mit der Reflexlage der Grundflächen nahezu übereinstimmen. Wie wir aus Tabelle VI ersehen, sind die Ergebnisse der Winkelmessungen $\frac{V_2}{V_3}$ (110): $\frac{V_2}{V_3}$ (110) etwas schwankend, so daß die Voraussetzung über die Lage der Vizinalflächen V_2 und V_3 in den [110] Zonen nicht richtig sein kann. Es fragt sich nun, ob die Vizinalflächen V_2 und V_3 die a - oder b -Achse in einer kürzeren Entfernung als die Grundfläche (110) schneiden. Da die Riefungen der Vizinalflächen V_2 und V_3 häufig deutlich gegen die a -Achse konvergieren (Fig. 5), können wir schließen, daß die Winkel $\frac{V_2}{V_3}$ (110): $\frac{V_2}{V_3}$ (110) im allgemeinen zu klein sind gegenüber dem Grundwinkel, daß aber der gefundene Maximalwert $78^\circ 20'$ sich dem Grundwinkel stark nähert.

Da der Spaltwinkel des Vertikalprismas bei Baryten ganz verschiedener Herkunft im Mittel $78^\circ 20'$ beträgt, können wir den von uns gefundenen Maximalwert des Winkels $\frac{V_2}{V_3}(110) : \frac{V_2}{V_3}(1\bar{1}0)$ als den richtigen Grundwinkel annehmen.

Tabelle VI.

Messung des Winkels $\frac{V_2}{V_3}(110) : \frac{V_2}{V_3}(1\bar{1}0)$ am Baryt.

von Pribram	Moschellandsberg	Felsöbanya
$78^\circ 16'$	$78^\circ 17' 30''$	$78^\circ 19' 15''$
78 19	78 18 30	
78 19		
$78^\circ 19' 15''$		
78 19 30		
78 19 45		
78 20		

Die Prismenflächen (110) des Topas werden ebenso wie die zuletzt betrachteten Prismenflächen (110) des Baryt durch monosymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden vertreten (Fig. 6 und 7). Da aber bei Topas die Riefungen der Vizinalflächen V_2 und V_3 häufig deutlich

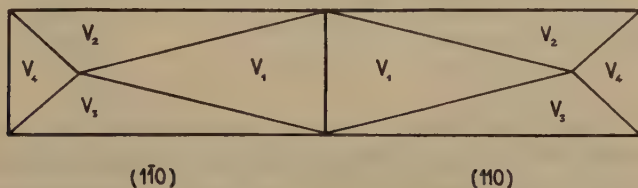


Fig. 6. Beim Topas nähert sich der Minimalwert des Winkels $\frac{V_2}{V_3}(110) : \frac{V_2}{V_3}(1\bar{1}0)$ dem Grundwinkel (110) : (110).



Fig. 7. Die Divergenz der Riefungen der Vizinalflächen V_2 und V_3 der (110) Flächen am Topas gegen die a -Achse zeigt, daß der Winkel $\frac{V_2}{V_3}(110) : \frac{V_2}{V_3}(1\bar{1}0)$ im allgemeinen zu groß ist gegenüber dem Grundwinkel (110) : (110).

gegen die α -Achse divergieren (Fig. 7), können wir schließen, daß die Winkel $\frac{V_2}{V_3}(110) : \frac{V_2}{V_3}(1\bar{1}0)$ im allgemeinen zu groß sind gegenüber dem Grundwinkel, daß aber der von uns gefundene Minimalwert $55^\circ 43'$ sich dem Grundwinkel stark nähert (Tabelle VII). Zur Kontrolle unserer Messungen können wir uns auf Kokscharow berufen, der den gleichen Wert für den Grundwinkel annahm, eine Annahme, die auch durch die neuen röntgenometrischen Bestimmungen bestätigt wurde. Es ist immerhin bemerkenswert, daß Kokscharow nicht den Mittelwert der von ihm gefundenen Winkelwerte, sondern den Minimalwert als richtig ansetzte: dazu veranlaßten ihn allerdings nicht die Vizinalerscheinungen der gemessenen Flächen, sondern nur die bessere Übereinstimmung dieses Minimalwertes mit anderen am Topas gemessenen Winkelwerten.

Tabelle VII.

Messung des Winkels $(110) : (1\bar{1}0)$ am Topas (San Luis Potosi).

Beobachtete Lage der Vizinalflächen			Differenz	$\frac{V_2}{V_3}(1\bar{1}0) : \frac{V_2}{V_3}(110)$
(110)	V_4	$117^\circ 46' 30''$	} $1^\circ 12' 45''$	$55^\circ 47' 45''$
	V_2, V_3	$116 \quad 3 \quad 45$		$55 \quad 47 \quad 30$
	V_1	$115 \quad 43 \quad 20$		$55 \quad 44$
(110)	V_1	$60 \quad 37$	} 21	$55 \quad 43 \quad 15$
	V_2, V_3	$60 \quad 16$		$55 \quad 43 \quad 15$
	V_4	$59 \quad 2$		$55 \quad 43$

Die Pyramidenflächen (111) des Apophyllit werden durch monosymmetrische dreiseitige Vizinalpyramiden vertreten (Fig. 8 und 9). Wenn wir den Grundwinkel $(111) : (11\bar{1})$ mit Hilfe der Vizinalflächen bestimmen wollen, so werden die Winkel $V_1(111) : V_1(11\bar{1})$ im allgemeinen zu groß, dagegen die Winkel $\frac{V_2}{V_3}(111) : \frac{V_2}{V_3}(11\bar{1})$ im allgemeinen zu klein gegenüber dem Grundwinkel sein. Wenn auch unter den gefundenen Winkelwerten die Minimalwerte $V_1(111) : V_1(11\bar{1})$ und die Maximalwerte $\frac{V_2}{V_3}(111) : \frac{V_2}{V_3}(11\bar{1})$ dem Grundwinkel am nächsten liegen, so ist nach den Vizinalerscheinungen zunächst keine starke Annäherung zu erwarten. Beim Durchmessen von Apophyllitkristallen sehr verschiedener Vorkommen fanden wir aber insofern eine Verschiedenheit der Vizinalerscheinungen auf den (111) Flächen, als bei tafligen Kristallen sich die Vizinalflächen V_2 und V_3 relativ viel stärker der Grundfläche nähern als die Vizinalflächen V_1 , während bei prismatisch ausgebildeten

Kristallen diese Erscheinung sich umkehrte, indem die Vizinalflächen V_1 der Grundfläche viel näher lagen als die Vizinalflächen V_2 und V_3 . So war es uns möglich, bei tafligen Kristallen der Seißer Alp als Maximal-

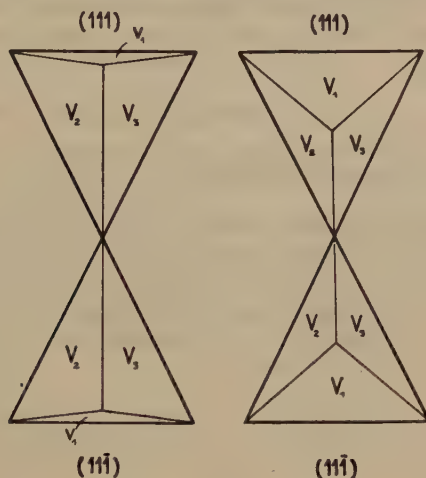


Fig. 8. Beim Apophyllit der Seißer Alp (a) nähert sich der Maximalwert des Winkels $\frac{V_2}{V_3}(111) : \frac{V_2}{V_3}(11\bar{1})$ und beim Apophyllit von Guanajuato (b) der Minimalwert des Winkels $V_1(111) : V_1(11\bar{1})$ dem Grundwinkel $(111) : (11\bar{1})$.

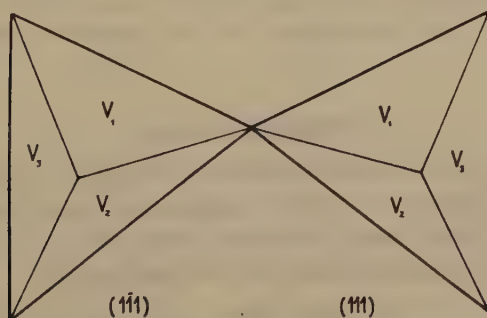


Fig. 9. Beim Apophyllit von Guanajuato nähert sich der Maximalwert des Winkels $V_1(111) : V_1(11\bar{1})$ dem Grundwinkel $(111) : (11\bar{1})$.

wert des Winkels $\frac{V_2}{V_3}(111) : \frac{V_2}{V_3}(11\bar{1})$ den Wert $59^\circ 6'$ zu finden, der mit dem bei prismatisch ausgebildeten Kristallen von Guanajuato gefundenen Minimalwert des Winkels $V_1(111) : V_1(11\bar{1})$ übereinstimmt

(Tabelle VIII). Da bei den Kristallen von Guanajuato sich die Vizinalfläche V_1 der Grundfläche (111) sehr stark nähert, muß auch der Winkel $V_1(111):V_1(1\bar{1}\bar{1})$ mit dem Grundwinkel (111):(1 $\bar{1}\bar{1}$) übereinstimmen. Wie wir aus Tabelle VIII entnehmen können, ist der gefundene Wert mit dem aus dem Winkel (111):(1 $\bar{1}\bar{1}$) zu errechnenden Wert in voller Übereinstimmung.

Tabelle VIII.
Winkelmessung am Apophyllit.

Seißer Alp	Guanajuato, Mexiko		
$\frac{V_2}{V_3}(111):\frac{V_2}{V_3}(1\bar{1}\bar{1})$	$V_1(111):V_1(1\bar{1}\bar{1})$	(an einem Kristall beobachtet)	
		$V_1(111):V_1(1\bar{1}\bar{1})$	$V_1(111):V_1(1\bar{1}\bar{1})$
58° 38'	59° 25'	59° 9' 30''	75° 54'
58 38 30''	59 11	59 9	75 55
58 44 30	59 6 15''		75 55
58 49 30	59 6		75 55 15''
58 56	59 5 45		
58 57 30			
59 5			
59 6 15			

Anm. Aus (111):(1 $\bar{1}\bar{1}$) = 59° 6' berechnet sich (111):(1 $\bar{1}\bar{1}$) = 75° 55' 15''.

Aus den 3 letzten Beispielen der Winkelmessung auf naturwissenschaftlicher Grundlage folgt klar, daß in diesen Fällen die Zufallsmethode durch Mittelwertbildung zu ganz falschen Ergebnissen geführt hätte.

Zusammenfassung.

An Hand einiger charakteristischer Beispiele haben wir gezeigt, wie man auf Grund der Vizinalerscheinungen eine genaue Kristallmessung durchführen kann. Gleichzeitig sahen wir, warum die Zufallsmethode nur in gewissen Fällen ihre Berechtigung hat.

Schlußsätze: 1. Es gibt keine allgemeine Methode zur Ermittlung kristallmorphologischer Konstanten. Die bisher allgemein angewandte mathematische Methode der Mittelwertbildung müssen wir in ihrer Verallgemeinerung als falsch bezeichnen.

2. Wenn wir von einer naturwissenschaftlichen Methode zur Ermittlung kristallmorphologischer Konstanten sprechen, so meinen wir damit die Methode, die sich auf die genaue Kenntnis der Vizinalerscheinungen der zu messenden Flächen stützt.

Literatur.

- Brauns, R., Über Winkelschwankungen isotroper und doppeltbrechender regulärer Kristalle. N. Jb. Min. I, 138—146, 1887.
- Kalb, G., Die morphologische Bedeutung der dreiseitigen Vizinalpyramiden auf dreieckigen Grundflächen. Z. Krist. 74, 205—212. 1930.
- Über Vizinalflächen und Vizinalkanten der Kristalle. Z. Krist. 81, 333—341. 1932.
- Die Bedeutung der Vizinalerscheinungen für die Kristallmessung. Z. Krist. 81, 342—351. 1932.
- Kokscharow, N. v., Materialien zur Mineralogie Rußlands. 2. Bd. St. Petersburg 1854—1857.
- Miers, H. A., Untersuchung über die Variation der an Kristallen beobachteten Winkel speziell von Kalium- und Ammoniumalaun. Z. Krist. 89, 220—278. 1904.
- Schuster, M., Studien über die Flächenbeschaffenheit und die Bauweise der Danburitkristalle vom Skopi in Graubünden. Min. petr. Mitt. 5, 397—457. 1883; 6, 304—514. 1885.

Eingegangen den 6. Juli 1932.

Zur Kristallmorphologie von Faujasit und Linneit.

Von

Werner Witteborg aus W.-Barmen.

(Mit 7 Textfiguren.)

1. Faujasit.

Faujasit wurde von Marquis de Drée als neues Mineral erkannt und gelangte durch ihn und Adam an Damour. Er wurde zuerst auf Grund von Goniometermessungen von de Drée und Des Cloizeaux für tetragonal gehalten (bei Damour 1842). Des Cloizeaux erkannte den Faujasit 1858 als kubisch, da er sich bei optischer Prüfung als isotrop erwies. Vorher war er schon von Blum (Lehrb. Oryktogn. 1845) als regulär bezeichnet worden. Knop (1859) bestätigte ihn als kubisch auf Grund von optischen Untersuchungen und neuen Goniometermessungen, die Knop zugleich zu der Aufstellung der Form {655} veranlaßten. Später hat dann Rinne (1887) den Faujasit nochmals untersucht und kam zu folgendem Ergebnis:

»Der Faujasitsubstanz kommt das reguläre System als das der ursprünglichen Anlage zu, dem der Habitus der Krystalle entspricht. Bereits geringe Wasserverluste des wasserreichen Minerals bewirken durch Änderung des Moleculargefüges den Übergang in ein optisch einaxiges System. Das Faujasitoktaeder zerfällt dabei in 8 Einzelindividuen mit positiver Doppelbrechung, von denen jedes, von einer Fläche des Oktaeders ausgehend, in den Mittelpunkt des Krystalls sich erstreckt. Die optische Axe eines jeden Individuums steht senkrecht auf der Oktaederfläche, von der es ausgeht« usw.

Dieser Meinung schließen wir uns an und wollen im folgenden auf Grund des Studiums der Oberflächenerscheinungen einen Beitrag zur Kenntnis dieses interessanten Minerals geben.

An Material standen uns eine größere Anzahl Stufen von Sasbach am Kaiserstuhl zur Verfügung, die aber nur wenige brauchbare Kristalle lieferten. Außerdem lag uns eine Stufe von Annerod bei Gießen vor, die in mehreren Drusenräumen einige gute Kristalle enthielt. Wachstumsform aller Kristalle ist nur das Oktaeder, das aber stets durch Vizinalflächen vertreten wird. Die Kristalle sind in der Mehrzahl in

ihrem Wachstum gestört und meist mit krummen Flächen versehen. Vielfach kann man einen Aufbau aus nicht genau parallel gestellten Subindividuen beobachten. Zwillinge nach dem Spinellgesetz sind nicht selten. Alle übrigen Fundumstände findet man bei Knop (1859, 1892) ausführlich beschrieben.

Die Oberflächenerscheinungen des Faujasites scheinen schon auf den ersten Blick seine kubische Natur zu bestätigen (vgl. Fig. 1, 2). Wir sehen, daß die Flächenzeichnungen (Vizinalfiguren) durch vizinale Deltoidikositetraeder und Triakisoktaeder hervorgebracht werden. In den beigegebenen Zeichnungen (Fig. 4, 5a—d) haben wir alle von uns beobachteten wesentlichen Typen der Vizinalfiguren schematisch abgebildet. Sie zeigen, daß wir außer den genannten auch noch vizinale Hexakisoktaeder beobachten konnten. Bis auf Deltoidikositetraeder waren diese Vizinalformen bisher nicht bekannt. In den meisten Fällen beobachteten wir als Vizinalformen Deltoidikositetraeder zusammen mit Triakisoktaedern, wobei in der Regel die Ikositetraederflächen weit größer ausgebildet sind als die Triakisoktaederflächen (Fig. 4). Der umgekehrte Fall (Fig. 5a, b) ist seltener und nur von Annerod beobachtet worden. Recht häufig sind in Sasbach Kristalle, die nur vizinale Deltoidikositetraeder erkennen lassen (Fig. 5c). Hexakisoktaeder sind sehr selten (Fig. 5d). Häufig kann man feststellen, daß die Vizinalfiguren sich an die Grenzen von Subindividuen oder Zwillingen ansetzen. Es finden sich sowohl ein- als auch mehrfigurige Oberflächenzeichnungen. Die letzteren erscheinen gern als aufgesetzte Vizinalpyramiden.

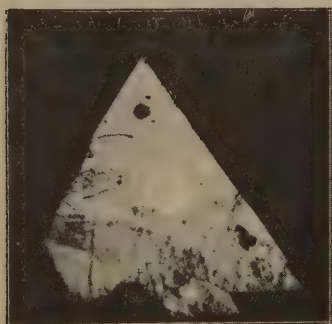


Fig. 1.

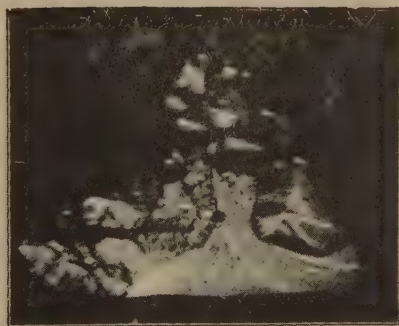


Fig. 2.

Fig. 1. Faujasit von Annerod. (111) vertreten durch vizinale Deltoidikositetraeder und Triakisoktaeder. V. 75 x.

Fig. 2. Faujasit von Annerod. (111). Grundfläche vertreten durch vizinale Deltoidikositetraeder und Triakisoktaeder, darauf aufgesetzte Vizinalpyramiden. V. 75 x.

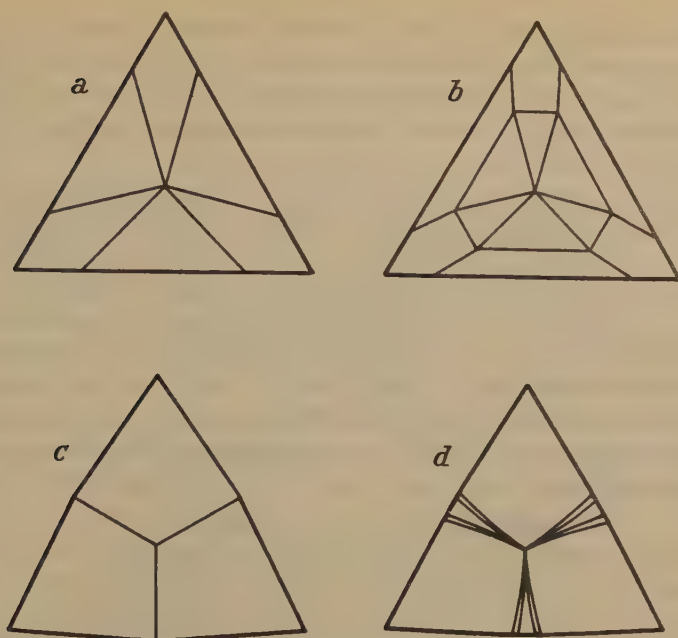


Fig. 5. Vizinalfigurentypen des Faujasites auf (111); a und b von Annerod, c und d von Sasbach.

Die Winkelmessungen der Vizinalfiguren ergaben folgendes: Genau zu messen waren nur die Kristalle des in Fig. 4 dargestellten Typs von Annerod. Die Werte, die wir bei der besten Fläche erhielten, sind in diese Zeichnung eingetragen und bestätigen aufs schönste die trisymmetrische Ausbildung der Oktaederflächen. Eine weitere gute Fläche ergab die Werte:

Triakisoktaeder:

$33^{\circ} 55'$

$33^{\circ} 50'$

$33^{\circ} 10'$

Deltoidikositetraeder:

$85^{\circ} 50'$

$86^{\circ} 20'$

$86^{\circ} 50'$

Summe: $359^{\circ} 55'$.

Die Meßgenauigkeit kann auf $\pm 1/2^{\circ}$ veranschlagt werden. Die übrigen meßbaren Kristalle zeigten meist erhebliche Schwankungen in den Winkelwerten ihrer Vizinalfiguren, und zwar nicht nur von Kristall zu Kristall oder von Fläche zu Fläche desselben Kristalls, sondern auch auf der gleichen Fläche. Diese Schwankungen erklären sich nur zum Teil durch den gestörten Bau der Kristalle oder durch eingelagerte Zwillings-

lamellen nach dem Spinellgesetz. Oft waren für derartiges keine Anzeichen wahrzunehmen. Man muß daher in diesen Fällen annehmen, daß die verschiedenen Vizinalflächen einer Oktaederfläche nicht zu derselben Vizinalform gehören können. Die Schwankungen erreichen folgende Werte:

bei den Ecken der Oktaederflächen:	61° 10' bis 65° 45'
« « Triakisoktaedern:	28° 15' « 35° 30'
« « Deltoidikositetraedern:	81° 20' « 91° 50'
« der Knickung der Oktaederkanten:	1° 40' « 5°.

Goniometermessungen zweier auf einer Oktaederfläche liegender Deltoidikositetraederflächen ergaben etwa 5° und für die zugehörigen Triakisoktaederflächen etwa 2°. Die Winkel der übrigen Vizinalfigurentypen konnten nur ungefähr gemessen werden. Wir fanden für die Triakisoktaeder:

beim Typ der Figur 5a etwa 31°	
« « « « 5b «	31° innen
« « « « 5b «	11° außen
« « « « 5d «	3° innen.

Bei allen diesen Typen führte die Mittelwertsberechnung für die Winkel in den Ecken der Oktaederflächen zu Werten von $60^\circ \pm 1/2^\circ$.

Diese Ergebnisse der Oberflächenuntersuchung veranlassen uns nun zu einer Kritik der für Faujasit aufgestellten Kristallformen. Außer {111} gibt A. v. Koenen (1877) für Faujasit vom Stempel bei Marburg noch {100} und ein Hexakisoktaeder an. Es handelt sich hierbei aber um völlig zersetztes Material, das für Faujasit gehalten wurde. Eine Bestätigung dieser Formen ist also unerlässlich.

Auch die von Knop (1859) angegebene Form {655} können wir nicht für gesichert halten. Die zahlreichen Werte, die Knop angibt, zeigen erhebliche Abweichungen voneinander. Er hat die Winkel der Kanten gemessen, »welche die oktaedrischen Ecken mit denen des Mittelkristalls verbinden«. Die Schwankungen erreichen folgende Ausmaße:

größte Schwankung überhaupt:	4° 49'
« « an einem Kristall:	4° 16'
« « der Mittelwerte für die einzelnen Kristalle:	1° 14'
« « am besten Kristall:	0° 18'.

Bei einem Kristall beträgt die Schwankung zwar nur 0° 4', es sind aber an diesem Kristall nur 2 Messungen ausgeführt worden. Der endgültige Mittelwert aller 6 von Knop gemessenen Kristalle zeigt eine Abweichung

vom theoretischen Wert von $0^{\circ} 33' 30''$. Knop wählte für die Formberechnung den Kristall, der die »deutlichsten Spiegelbilder« gab und bei dem die Abweichung der einzelnen Werte untereinander $0^{\circ} 23'$ erreicht und die für den mittleren vom theoretischen Wert $0^{\circ} 6'$. Berücksichtigen wir nun unsere Beobachtungen der Oberflächenerscheinungen, so liegt der Verdacht nahe, daß es sich bei den von Knop gemessenen Kristallen ebenfalls um Störungen des Kristallbaues oder um Vizinalflächen, die nicht derselben Vizinalform angehören, handelt. Eine von Knop beigefügte Zeichnung läßt zudem erkennen, daß er die Oberflächenerscheinungen nicht richtig erkannt hat, wozu auch eine Betrachtung nur mit einer Lupe nicht ausreicht.

2. Linneit.

Dem Lehrbuch der Erzmikroskopie von Schneiderhöhn und Ramdohr (1931) entnehmen wir: Linneit kristallisiert hexakisoktaedrisch, sein Gitter ist kubisch-flächenzentriert (O_h^7 = Spinelltypus).

Nach dem Handbuch von Hintze waren an Kristallformen bis 1904 bekannt: $\{111\}$, $\{100\}$, $\{m11\}$ und $\{432\}$. Die nicht sicher bestimmbare Form $\{m11\}$ wird von verschiedenen Fundorten im Siegerland angegeben (vgl. Laspeyres 1893).

1922 gelang es dann Eichler, Henglein und Meigen ein Deltoidikositetraeder als $\{311\}$ zu bestimmen an Kristallen der Kombination $\{111\}$, $\{100\}$, $\{432\}$, $\{311\}$ von oktaedrischer Ausbildung. Fundort ist die Grube Viktoria bei Littfeld.

Wir können heute die Anzahl der Formen um zwei weitere sichere vermehren.

1. $\{211\}$.

Es lagen uns zwei kleine Stufen »Müsenit« von Müsen vor. Die Paragenesis ist:

Derber Müsenit, durchspießt von feinen Milleritnadeln, mit kleinen Quarzeinschlüssen.

In Drusen Müsenitkristalle mit Milleritnadeln und flächenreichen Bleiglanzkristallen.

Kleine Kristalle des Linneit-Müsenites sind von deltoidikositetraedrischem Habitus, die größeren (bis 1 cm Kantenlänge) von oktaedrischem. Die Oktaederflächen zeigen starke Vizinalriefung durch Deltoidikositetraeder und auf ihnen sitzen dreiseitige, um 60° gegen die Oktaederflächen verdrehte Pyramiden, deren Flächen von der neuen Form $\{211\}$ gebildet werden. Die Vizinalen waren unbestimmbar. Wir erhielten bei der Messung eines kleinen Kristalls den Wert $33^{\circ} 44'$. Ge-

messen wurde der Winkel zweier auf einer Oktaederfläche benachbarter Iksitetraederflächen. An einem der großen Kristalle konnten wir den Winkel zweier Flächen einer aufgesetzten Pyramide gut messen. Am Goniometer waren 5 Reflexe für jede Fläche zu beobachten. Die hellsten Reflexe ergaben ebenfalls den Wert $33^{\circ} 44'$. Die Übereinstimmung mit dem am vorigen Kristall gemessenen Werte ist also vollkommen. Als Mittelwert aller Reflexe des großen Kristalls wurde $33^{\circ} 31,8'$ gefunden. Daraus folgt, daß wir es mit der Form $\{211\}$ zu tun haben, für die der entsprechende berechnete Wert $33^{\circ} 33'$ ist. Die gemessenen Werte zeigen uns aber, daß auch hier wieder die einfache Form nicht ausgebildet ist, sondern durch Vizinalformen vertreten wird.

2. $\{110\}$.

Es lag uns eine Stufe Linneit von der Schwabengrube bei Müsen vor mit folgender Paragenesis:

Derber Linneit und Kupferkies, von einer bläulichweißen Quarzader durchtrüert.

Darauf Kristalle von Linneit und Kupferkies.

Die bis 6 mm Kantenlänge erreichenden Linneitkristalle zeigen die Formen $\{111\}$ $\{100\}$ und teilweise schmale Abstumpfungen der Oktaederkanten, die augenscheinlich durch das Rhombendodekaeder hervorgerufen werden. Herrschend ist das Oktaeder. Bei 2 Kristallen wurde der Winkel zwischen den Würfelflächen und den schmalen unbekannten Flächen gemessen. Die Würfelflächen gaben gute Reflexe, die schmalen Flächen dagegen sehr breite Bänder. Die Kristalle sind in ihrem Wachstum gestört und in den $[100]$ Zonen stark gekrümmt. Die Messungen zeigten, daß wir die im Goniometer zuerst erscheinenden Reflexe der breiten Bänder messen mußten, um richtige Werte zu erhalten. Wir fanden dann:

	Kristall 1:	Kristall 2:	berechnet:
$(100) : (110)$	$44^{\circ} 58'$	$45^{\circ} 2'$	45°

Die schmalen Abstumpfungen der Oktaederkanten werden also vom Rhombendodekaeder gebildet. Es ist sehr bemerkenswert, daß die Vizinalerscheinungen auf den Dodekaederflächen nicht in die Zonen der Oktaederkanten fallen, sondern in die Zonen von den Würfelflächen zu den Dodekaederflächen. Eine genaue Deutung ließen jedoch die Vizinalfiguren der Dodekaederflächen nicht zu.

Die Vizinalfiguren auf den Oktaederflächen des Linneites zeigen eine fast vollkommene Übereinstimmung mit denen des Faujasites. Es wurden Deltoidikositetraeder und Triakisoktaeder

beobachtet. Den häufigsten Fall zeigt unsere Mikrophotographie Fig. 6, wo wir vizinale Iksositetraeder finden. Mitunter waren gleichzeitig auch Triakisoktaeder zu beobachten, ganz entsprechend der Fig. 1, nur werden beim Linneit die Triakisoktaederflächen nicht so breit. In einigen Fällen sahen wir auch Vizinalfiguren des Typs der Fig. 2, die aber für eine photographische Wiedergabe zu schlecht ausgebildet waren. Sehr bezeichnend ist, daß nur an Kristallen dieses Typs das Rhombendodekaeder festzustellen war. Goniometermessungen an Kristallen des Typs der Fig. 6 ergaben etwa 6° .



Fig. 6. Linneit von der Grube Viktoria bei Littfeld. (111) vertreten durch vizinale Deltoidikositetraeder mit starker Vizinalriefung. V. 75x.

Die Vizinalfiguren auf den Würfelflächen des Linneites werden von Deltoidikositetraedern, die zum Teil mit Pyramidenwürfeln kombiniert sind, gebildet. Die Fig. 7a u. b zeigen die von uns beobachteten beiden Fälle. Bei Fig. 7b beträgt der innere Winkel der Pyramidenwürfelflächen etwa 26° . Es fanden sich auch Andeutungen von vizinalen Hexakisoktaedern.

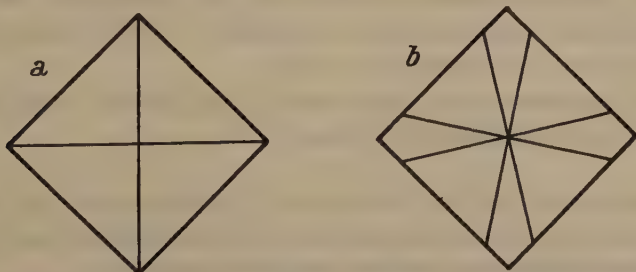


Fig. 7. Linneit von der Schwabengrube bei Müsen. Vizinalfiguren auf (100). a) Vizinale Deltoidikositetraeder, b) vizinale Deltoidikositetraeder kombiniert mit vizinalen Pyramidenwürfeln.

Aus unsern Beobachtungen ergibt sich, daß beim Linneit die Zonenstücke von den Oktaederflächen zu den Würfelflächen die wichtigsten sind. Durch das Vorkommen vizinaler Triakisoktaeder werden scheinbar die Zonen der Oktaederkanten betont und dies wird ebenfalls scheinbar durch das Auftreten der Dodekaeder an Kristallen mit solchen Vizinalen bestätigt. Es ist nun sehr bemerkenswert, daß die Vizinalerscheinungen auf den Dodekaederflächen, die besonders deutlich am Goniometer zu erkennen sind (Reflexbänder), im Gegensatz dazu die Wichtigkeit der Zonenstücke von den Würfel- zu den Dodekaederflächen hervorheben. Wir möchten bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen auf die Arbeit von Kalb (1930) und die von Moers (1932) hinzuweisen, in denen verwandte Erscheinungen grundsätzlich und an Hand zahlreicher Beobachtungen an Vizinalerscheinungen kubischer Kristalle behandelt werden.

Zusammenfassung.

1. Die Oberflächenerscheinungen bei Faujasit und Linneit werden in Mikrophotographien und schematischen Zeichnungen abgebildet, beschrieben und gemessen.
2. Die Oktaederflächen der beiden Mineralien zeigen in ihren Vizinalerscheinungen eine sehr große Ähnlichkeit.
3. Die wichtigsten Vizinalformen sind Deltoidikositetraeder, dann folgen — stets mit den vorigen kombiniert — Triakisoktaeder. Bei Faujasit konnten auch selten Hexakisoktaeder beobachtet werden.
4. Die einzige gesicherte Kristallform des Faujasites ist das Oktaeder.
5. Die gesicherten Kristallformen des Linneites sind $\{111\}$, $\{100\}$, $\{311\}$, $\{432\}$, zu denen als neu hinzukommen $\{211\}$ und $\{110\}$.
6. Die Vizinalerscheinungen auf den Würfelflächen des Linneites werden durch Deltoidikositetraeder allein oder in Kombination mit Pyramidenwürfeln hervorgebracht. Andeutungen von Hexakisoktaedern konnten ebenfalls festgestellt werden.
7. Die Kristallklasse des Faujasites und die des Linneites ist die hexakisoktaedrische des kubischen Systems.

Den Herren Prof. H. Philipp und G. Kalb möchte ich auch an dieser Stelle für die Gewährung von Arbeitsgelegenheit und Untersuchungsmaterial meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Literatur.

- Damour, A., Description de la Faujasite, nouvelle espèce minérale. *Ann. Min.* **1**, 395. 1842.
- Des Cloizeaux, Sur l'emploi des propriétés optiques biréfringentes pour la détermination des espèces cristallisées. *Ann. Min.* **14**, 419. 1858.
- Eichler, A., Henglein, M. und Meigen, W., Linneit von Littfeld in Westfalen und zinkhaltiger Kupferglanz von Sinaloa in Mexiko. *Otbl. Min.* **1922**, S. 225.
- Kalb, G., Vizinalerscheinungen auf den Hauptflächen isoharmonischer Kristallarten. *Z. Krist.* **75**, 311/322. 1930.
- Knop, A., Über die Kristallform des Faujasits. *Ann. Ch. u. Pharm.* **111**, 375. 1859.
- Der Kaiserstuhl im Breisgau. Leipzig 1892.
- v. Koenen, A., Einige interessante Mineralvorkommnisse, Phakolith und Faujasit vom Stempel, sowie Blende. *Sitzungsber. Ges. z. Beförd. d. ges. Naturw. zu Marburg* 1877, Nr. 2, S. 19.
- Laspeyres, H., Das Vorkommen und die Verbreitung des Nickels im Rheinischen Schiefergebirge. *Verh. naturh. Ver. Bonn* 1893, S. 194.
- Moers, W. W., Zur Kristallmorphologie kubischer Kristallarten unter besonderer Berücksichtigung der Vizinalerscheinungen. *Dissert. Köln* 1931, gedruckt Borna b. Leipzig 1932.
- Rinne, F., Über Faujasit und Heulandit. *N. Jb. Min.* **2**, 17. 1887.

Geologisch-mineralogisches Institut der Universität Köln.

Eingegangen den 11. Juli 1932.

The Structure of Bertrandite ($H_2Be_4Si_2O_9$).

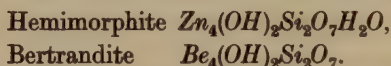
By

T. Ito (Tokyo p. t. Manchester) and J. West (Manchester).

(With 4 figures.)

Introduction.

Hemimorphite ($H_2Zn_2SiO_5$) and bertrandite ($H_2Be_4Si_2O_9$) both belong to the rhombic pyramidal class of symmetry, a class rarely represented in minerals. Pyroelectric properties are ascribed to both of them. The possible similarity in chemical constitution of these two substances becomes clear if their formulae are expressed thus:



This similarity is interesting because of the analogous occurrence of *Be* and *Zn* in phenacite (Be_2SiO_4) and willemite (Zn_2SiO_4) respectively which are closely related to each other in crystal form as well as in structure. This led several investigators to attempt to find a closer crystallographic relation between them¹). Actually, however, these two groups of minerals cannot be regarded as strictly comparable, for whereas phenacite and willemite have exactly similar chemical composition, hemimorphite contains twice as much water as does bertrandite. The extra amount of water in hemimorphite, as distinct from water of constitution, is given up continuously in the earlier stage of heating without destroying the crystal²)³). Further although the two crystals appear at first sight to be similar in form, more careful examination shows that they differ definitely in habit.

Following the recent determination of the structure of hemimorphite³), we decided to investigate the structure of bertrandite expecting to find a simple structural relation between them. The present paper gives the results of the investigation.

1) C. Vrba, Z. Krist. 15, 194. 1889. F. Zambonini, Z. Krist. 49, 83. 1911.

2) F. Zambonini, l. c.

3) T. Ito and J. West, Z. Krist. 83. 1932.

1. Unit cell and space group.

The crystal specimens examined came originally from Pisek in Bohemia¹⁾ and were kindly lent to us by Dr. L. J. Spencer, F.R.S. of the British Museum. One of the crystals examined was a small thin platy crystal parallel to (001) of dimensions $3.0 \times 2.0 \times 0.3$ m.m.

The unit cell²⁾ was found to be

$$a = 15.19 \text{ \AA},$$

$$b = 8.67 \text{ \AA},$$

$$c = 4.53 \text{ \AA}.$$

This gives for the axial ratio

$$a : b : c = 1.751 : 1 : 0.523.$$

It differs from one originally given by S. L. Penfield and others and usually found in the literature³⁾. In his attempt to establish a crystallographic relation between hemimorphite and bertrandite F. Zambonini interchanged the a and b axes and proposed for the axial ratio of bertrandite

$$a : b : c = 0.8774 : 1 : 0.5215.$$

This agrees with the ratio deduced above if the crystallographic a axis be doubled. The corresponding indices of some important faces referred to these three different sets of axes are as follows:

Penfield and others	(100)	(010) ⁴⁾	(001) ⁵⁾	(110) ⁶⁾	(011)	(102)
Zambonini	(010)	(100)	(001)	(120)	(101)	(011)
The present authors	(010)	(100)	(001)	(110)	(201)	(011)

There are four molecules of $H_2Be_4Si_2O_9$ in the unit cell.

1) The chemical composition of bertrandite from Pisek is given as follows (Preis-Vrba):

SiO_2	49.90
BeO	42.62
CaO	—
Fe_2O_3	trace
Al_2O_3	trace
H_2O	7.94
	<hr/> 100.46

The specific gravity 2.599 (Vrba).

2) a and b were determined by means of the ionization spectrometer. c was deduced from the rotation photographs (since there was one reflexion (002) only from the face (001)).

3) $a : b : c = 0.5973 : 1 : 0.5688$.

4) less perfect cleavage.

5) polar face.

6) perfect cleavage.

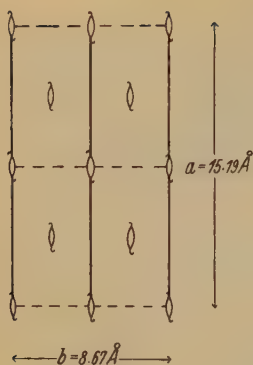


Fig. 1.
Some symmetry elements
of the space group C_{2v}^{12} .

The experimental data suggest C_{2v}^{12} as the only possible space group¹⁾. Reflexions (hkl) are absent when $h+k$ is odd, indicating thereby a base-centred lattice. In addition, reflexions ($0kl$) are absent when l is odd. Fig. 1 shows certain essential symmetry elements of this space group projected on the (001) plane of the unit cell. There are reflexion planes parallel to (010)²⁾. There are no centres of symmetry.

An atom in the general position has eight equivalent positions: these reduce to four if the atom is on the reflexion planes. Expressing the coordinates xyz of an atom by $\theta_1 = 2\pi x/a$, $\theta_2 = 2\pi y/b$, $\theta_3 = 2\pi z/c$, the intensity of reflexion for the plane (hkl) will be proportional to $I = A^2 + B^2$, where

$$A = \sum 8f \cos(h+k) \frac{\pi}{2} \cdot \cos\left(h\theta_1 - l\frac{\pi}{2}\right) \cdot \cos k\theta_2 \\ \cdot \cos\left[(h+k) \frac{\pi}{2} + l\left(\frac{\pi}{2} + \theta_3\right)\right]$$

$$B = \sum 8f \cos(h+k) \frac{\pi}{2} \cdot \cos\left(h\theta_1 - l\frac{\pi}{2}\right) \cdot \cos k\theta_2 \\ \cdot \sin\left[(h+k) \frac{\pi}{2} + l\left(\frac{\pi}{2} + \theta_3\right)\right]$$

f being the appropriate atomic scattering factor and the summation being taken over all atoms in the cell.

2. Analysis.

Given such information as cited earlier, one may expect to find in bertrandite as in hemimorphite Si_2O_7 groups as essential elements in the structure. Although the space group and unit cell for the two crystals are quite different, it is actually possible to conceive a structure of bertrandite in which Si_2O_7 groups are linked up by *Be* atoms which themselves are surrounded by three oxygen atoms and one *OH* group arranged in tetrahedral fashion. The resulting structure closely resembles that of hemimorphite. In fact the unit cell of bertrandite would contain

1) For the determination of the space group the rotation photographs taken with MoK_α radiation were mainly used.

2) There are glide planes parallel to (100), which are omitted in Fig. 1, as they are not essential to work out or to understand the structure.

two units of the hemimorphite structure with the water of crystallization removed. This arrangement does not however in any way satisfy the experimental data; for example, such important spectra as (110) and (330), which are respectively weak and strong, immediately rule out this possibility. We must therefore seek some other solution.

Now a general survey of available experimental data suggests that the oxygen atoms may be arranged in hexagonal closest-packing. In the first place, the dimensional relations of the unit cell reveal pseudo-hexagonal symmetry since the ratio $a : b = 1.751 : 1 \doteq \sqrt{3} : 1$. The space lattice is a base-centred one as it should be in an orthohexagonal cell. It is further significant that along corresponding directions in the pseudo-hexagonal cell not only are the spacings but also the spectral intensities similar¹). These are characteristic of a hexagonal close-packed arrangement, thus

$d_{(200)} = 7.51 \text{ \AA}$	$d_{(110)} = 7.54 \text{ \AA}$
(200) very weak	(110) weak
(400) weak	(220) very weak
(600) very strong	(330) very strong
$d_{(020)} = 4.37 \text{ \AA}$	$d_{(310)} = 4.34 \text{ \AA}$
(020) strong	(310) medium strong
(040) weak	(620) weak
(060) strong	(930) very strong

Finally the volume per oxygen atom in the unit cell is only 16.5 \AA^3 .

We assume the hexagonal closest-packing of oxygen atoms as the fundamental framework of the structure. The only way to place 36 oxygen atoms in the unit cell in accordance with the space group and the dimensional relations is that shown diagrammatically in Fig. 2. We have now to place the remaining atoms in such positions as will satisfactorily explain the experimental data. There are 12 layers of oxygen

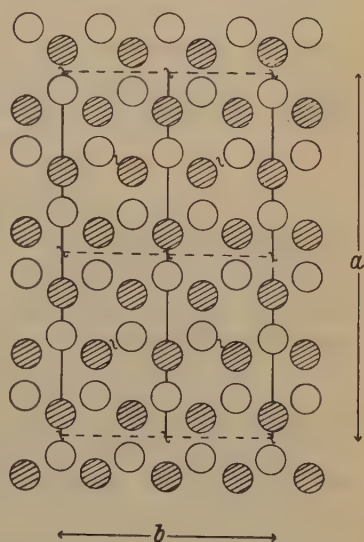


Fig. 2. Showing way in which spheres in hexagonal closest packing are arranged in C_{2v}^{12} . Open circles represent spheres at height 0 and c, whilst shaded circles represent spheres at height $c/2$.

1) Note also the interfacial angles

$(110) \wedge (100) = 60^\circ 8' \text{ (calculated).}$

$(110) \wedge (3\bar{1}0) = 90^\circ 34' \text{ (calculated).}$

atoms perpendicular to the a axis, 6 perpendicular to the b axis and 2 perpendicular to the c axis. This arrangement results in the formation of 48 tetrahedra. Since every two of them have a common base, the apex of one pointing upwards and that of the other downwards, we can divide these 48 tetrahedra into two identical groups of 24. 8 of these 24 tetrahedra are on the reflexion planes and 16 in the general position.

As we have to distribute 8 Si and 16 Be atoms amongst these 24 tetrahedral groups of oxygen atoms¹⁾ — assuming as usual coordination of four for both Si and Be atoms — we can put Si either in those on the reflexion plane or in those in the general position. The $(0k0)$ spectra suggest the first option. The x, y coordinates of the Be atoms are then fixed automatically. The $(00l)$ spectra or (hkl) spectra determine the z coordinates of these atoms, or in other words they determine which of the groups of 24 tetrahedra above mentioned should be chosen as the basis of this allotment of Si and Be atoms. Further, since other considerations indicate that hydrogen is present as hydroxyl and will be associated with Be atoms rather than Si atoms, the position of OH groups are determined at the same time.

3. Experimental data.

In Table I we give the co-ordinates of atoms in the structure, and in the two subsequent Tables are given the results obtained with the ionization spectrometer (RhK_α radiation) and the oscillation photographic method (CuK_α radiation).

The F values of $(h00)$, $(0k0)$ and $(h k 0)$ spectra in Table II were obtained directly from experimental data given by the crystal specimen in the form of a thin slip (thickness 0.3 m.m), while the F values of (002) and (004) were deduced from reflexion from the face (001) . No correction for extinction was made.

The intensities on the photographic plates were estimated visually. In Tables II and III are also given the structure factors calculated for the structure proposed. The agreement between these and experimental values may be considered sufficient to establish the structure in its main features.

1) It is highly improbable that any two tetrahedra with a common base are occupied by Si or Be atoms.

Table I.

Coordinates of atoms in decimal fractions of the axial lengths. The origin on the digonal screw axis.

Kind of Atom	Number in the Cell	x/a	y/b	z/c
O_I	4	.065	0	0
O_{II}	4	.283	0	.50
O_{III}	4	.360	0	0
O_{IV}	8	.095	.155	.50
O_V	8	.435	.155	.50
OH	8	.215	.155	0
Si_I	4	.074	0	.625
Si_{II}	4	.360	0	.625
Be_I	8	.215	.155	.375
Be_{II}	8	.435	.155	.625

Table II.

Intensity (ρ) of spectra. Measurements with the ionization spectrometer.

(RhK_α radiation 0.614 Å.)

Indices	$\sin \theta$	$\rho \times 10^4$	F obs.	F calc.
(200)	.0405	0	—	4
(400)	.0810	15.6	71	55
(600)	.1215	30.2	122	128
(800)	.1615	4.1	52	42
(10,00)	.2025	0	—	20
(12,00)	.2430	9.7	70	55
(020)	.0708	28.7	92	91
(040)	.1417	10.0	75	45
(060)	.2126	13.7	112	170
(002)	.1356	27.0	272	206
(004)	.2712	0	—	0
(110)	.0408	1.5	16	30
(220)	.0815	0	—	2
(330)	.1223	28.0	117	135
(440)	.1630	0	—	25
(550)	.2038	0	—	11
(660)	.2445	0.5	25	73
(310)	.0703	34.0	63	45
(620)	.1405	4.1	30	36
(930)	.2107	70.3	155	140

Table III.

Intensity of general spectra using the rotation photographic method.

(CuK_{α} radiation.)

Indices	$\sin \theta$	Intensity estimated	F calc.
(311)	.245	5	56
(221)	.264	5	79
(420)	.268	2	26
(130)	.268	2	23
(510)	.271	2	27
(131)	.317	5	61
(331)	.249	8	152
(240)	.352	—	2
(710)	.366	6	104
(530)	.367	3	73

4. Discussion of the structure.

The structure is shown in Fig. 3, which is a projection of the unit cell on (001). It is slightly idealized from the actual structure the X-ray data suggest.

There are two kinds of *Si* atoms. One set is represented by independent SiO_4 groups, whilst the other set is represented by a series of SiO_4 groups which are linked up to form chains of composition SiO_3 parallel to the *c* axis. In these chains all SiO_4 groups point in the same sense along the *c* axis, successive groups being joined up in such a way that the apex of one tetrahedron becomes a corner of the base of the next.

There are also two sorts of *Be* atoms. In one set each *Be* atom is surrounded by four oxygen atoms and in the other each *Be* atom is surrounded by two oxygen atoms and two *OH* groups. Both sets form chains of composition BeO_3 and $BeO_2(OH)$ respectively parallel to the *c* axis just in the same way as do the SiO_3 chains.

All the *Si*-tetrahedra in the structure point in the same sense along the *c*-axis, whereas only half the *Be*-tetrahedra (BeO_3 chains) point in the same sense, the other half (BeO_2OH chains) pointing in the opposite sense. These features will be clear from Fig. 4 in which the tetrahedra are indicated by their edges.

The *Si*-tetrahedra are considerably smaller than the *Be*-tetrahedra, the former have edges of approximate length 2.7 Å, the latter of approximate length 3.0 Å.

Each oxygen atom — other than those in the core of the SiO_3 chains which are shared by two Si atoms — is shared by one Si atom and two Be atoms, and each OH group is shared by two Be atoms.

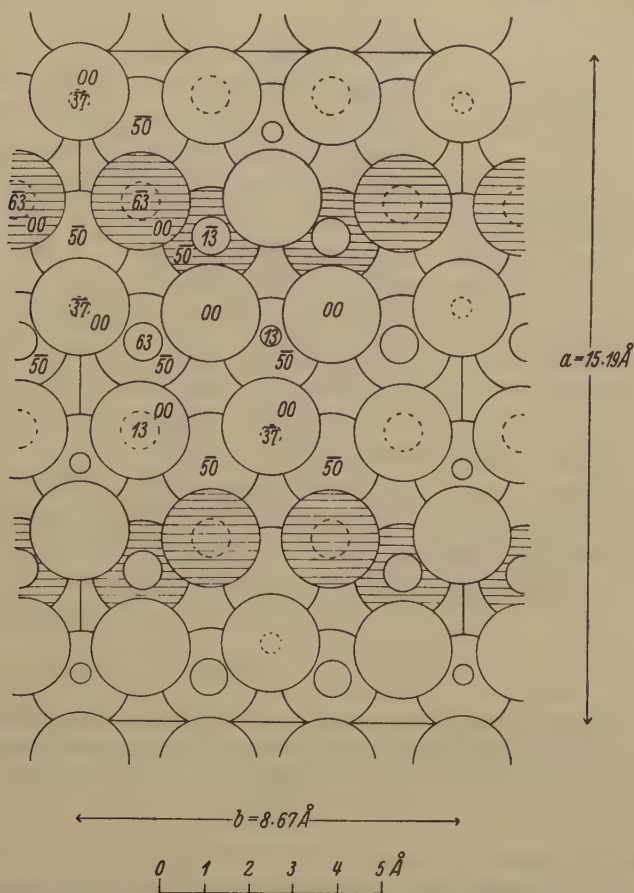
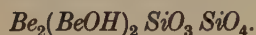


Fig. 3. Projection of structure on (001). Large open circles represent oxygen atoms, whilst large shaded circles represent OH groups. Small circles represent silicon atoms, medium circles represent beryllium atoms. Broken circles represent atoms not visible. The numbers indicate in decimal fractions of the c axis the height of the various atoms.

These structural aspects of bertrandite can be represented in the formula



The presence of SiO_3 chains at the same time as independent SiO_4 groups in a crystal is a novel feature in the silicates so far examined, and suggests that the classification of the silicates by means of an $Si-O$ ratio as attempted recently must be modified in this respect¹⁾.

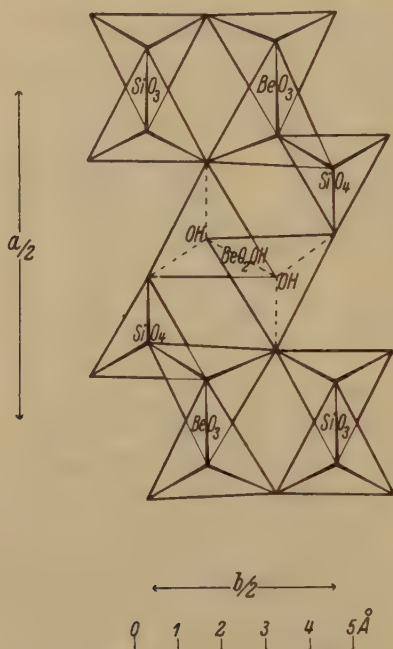


Fig. 4. Schematic representation of portion of fig. 3. Tetrahedral units referred to in the text are indicated by their edges. The broken lines represent the non-visible edges of a chain of tetrahedra (BeO_3OH) pointing in the opposite direction to the remaining tetrahedra.

Another feature of the structure is the chains formed of Be atoms with O atoms or with O atoms and OH groups. Since all these relatively strong $Si-O$, $Be-O$ and $Be-O-OH$ chains are stretched parallel to the c axis, one may anticipate the perfect cleavages found in the zone about the c -axis.

We note that the analysis shows definitely that there is no obvious structural relation, as suggested from the crystallographic considerations, between hemimorphite and bertrandite.

1) W. L. Bragg, Z. Krist. **74**, 237, 1930; St. v. Náráy-Szabó, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 356, 1930.

In conclusion we wish to thank Professor W. L. Bragg, F.R.S., for his constant interest and advice throughout the course of the work. The specimen examined was kindly lent to us by Dr. L. J. Spencer, F.R.S. to whom our best thanks are due.

Summary.

The structure of bertrandite has been determined by X-ray analysis using oscillation photographs (CuK_α and MoK_α radiations) and the ionization spectrometer ($Rh-K_\alpha$ radiation).

The space group is C_{2v}^{12} and the unit cell has dimensions $a = 15.19 \text{ \AA}$, $b = 8.67 \text{ \AA}$, $c = 4.53 \text{ \AA}$, containing four molecules of $H_2Be_4Si_2O_9$.

Half the Si atoms present are associated with SiO_4 groups linked together to form chains of composition SiO_3 parallel to the c axis. The other half is represented by independent SiO_4 groups. Half the Be atoms are found within tetrahedral groups of oxygen atoms, whilst each of the remaining Be atoms is surrounded by two oxygen atoms and two OH groups. These two types of Be tetrahedra also form chains parallel to the c -axis. The linkage throughout the structure, which is fundamentally based on the hexagonal closest-packing of oxygen atoms, is such that those oxygen atoms which are not common to two Si atoms are shared by two Be atoms and one Si atom, whilst each OH group is linked to two Be atoms. There is no apparent structural relation between hemimorphite and bertrandite.

Received July 15th, 1932.

The Crystal Structure of Dickite.

By

John W. Gruner,
University of Minnesota, Minneapolis, Minn.

(With 3 figures.)

Introduction.

Dickite, kaolinite and nacrite are the three most closely related members of the kaolinite group, according to Ross and Kerr¹). They have the formula $(OH)_4Al_2Si_2O_5$ and similar optical and other physical properties. Their X-ray powder diagrams are distinctly different, however, as pointed out by Ross and Kerr²) and Hendricks³).

I have described the crystal structure of kaolinite very recently⁴) and shall make an attempt in the following pages to add the structure of dickite. I am indebted to Dr. W. F. Foshag of the National Museum at Washington for very good dickite from the National Bell Mine, Red Mountain, Colorado. Its analysis is as follows⁵).

SiO_2	46.35
Al_2O_3	39.59
Fe_2O_3	.11
H_2O —	—
H_2O +	13.93
F	.15
	<hr/> 100.13

Ratio of $SiO_2 : Al_2O_3 = 194 : 100$.

The material is made up of very beautiful crystals with perfect basal cleavage but like other dickite it is very fine grained. No crystals seem

1) Ross, C. S., and Kerr, P. F., The kaolin minerals: U. S. Geol. Survey Prof. Paper 165 E, 151—180. 1931.

2) op. cit., p. 165.

3) Hendricks, S. B., and Fry, W. H., The results of X-ray and microscopical examinations of soil colloids: Soil Science 29, 465. 1930.

4) The crystal structure of kaolinite: Z. Krist. 82, 1932, in press.

5) Ross and Kerr, op. cit., p. 160.

to exceed 0.2 mm. in diameter. Ross and Kerr¹⁾ describe the optical properties of this dickite as follows:

"Crystal system monoclinic. The orientation of the axial plane is normal to the plane of symmetry and inclined 16° , rear to the normal to c (001). The b axis = acute bisectrix (Bx_a)Z. Obtuse bisectrix (Bx_b)X is inclined 16° in the rear to the normal to (001). The extinction on b (010) is therefore 16° . Y inclined to a axis (trace of c (001) on b (010)) 23° . Optically positive. Indices of refraction $a = 1.5600$, $\beta = 1.562$, $\gamma = 1.566$. Birefringence, 0.006. $2V = 80^\circ$. Dispersion $\rho < v$. The angles of extinction with the cleavage (001) are distinctly greater (about 3°) in red than in violet light, and under crossed nicols many of the crystals show anomalous blue interference colors."

The β angle was given by Miers²⁾ as $83^\circ 41'$, the axial ratio as 0.5748 : 1 : 1.5997.

X-ray data.

The only X-ray method which can be used on dickite is the powder method. A number of powder diagrams were made with Cu - and Fe -radiation. The samples were mounted with collodion on silk thread. They were about 0.6 mm. thick. A circular camera with a radius of 57.3 mm. was used. Some very good diagrams were obtained. They agree especially with those of Hendricks³⁾.

Table I contains the data of a diagram taken with Fe -radiation. The figures in the second column are the half-distances measured between corresponding lines on opposite sides of the primary beam. The thickness of the specimen was first subtracted. It will be noticed that the reflections of the basal pinacoid are very prominent (and also much sharper in the film) as compared with others. This is due to the excellent basal cleavage of the mineral which in mounting aligns itself with the silk thread. When tubes filled with powder are used the estimated intensities of the reflections approach more closely the theoretical ones listed in table II, though some of the sharpness of the lines is lost.

Interpretation of data.

Since the β angle of dickite is known the structure analysis of the mineral is somewhat less tedious than that of kaolinite, but otherwise follows the same lines. On account of the general similarity of the powder diagrams of the two minerals it is assumed that dickite is built up of the same sheets of $(OH)_4Al_2Si_2O_5$ as kaolinite. That this assumption is well founded is proved by the great prominence of the basal reflections 002,

1) op. cit., p. 159.

2) Miers, H. A., Min. Mag. 9, 4. 1888.

3) op. cit., p. 465.

Table I.

Powder diagram of dickite from Red Mountain, Colo.
 $FeK_{\alpha} = 1.932 \text{ \AA}$. Radius of camera 57.3 mm.

No.	Film mm	Θ	d	I	Indices
1	14.10	7°03'	7.14	5	002 β
2	15.60	7 48	7.12	10	002
3	25.20	12 36	4.43	4	110
4	26.90	13 27	4.15	3	111
5	28.35	14 10	3.95	5	11 $\bar{2}$, 004 β
6	29.50	14 45	3.79	1—2	022
7	31.35	15 40	3.578	10	004
8	32.65	16 19	3.439	0.5—1	11 $\bar{3}$
9	37.45	18 43	3.011	0.5	113 ?
10	39.95	19 58	2.567	1	131 $\bar{1}\beta$, 200 β
11	40.65	20 19	2.524	1	131 β , 20 $\bar{2}\beta$
12	43.05	21 31	2.634	1—2	114, 006 β
13	43.25	22 07	2.566	3—4	131 $\bar{1}$, 200, 13 $\bar{3}\beta$, 202 β
14	45.20	22 36	2.514	4	131, 20 $\bar{2}$
15	47.80	23 54	2.384	5	006
16	49.05	24 31	2.328	5	13 $\bar{3}$, 202
17	52.90	26 18	2.180	0.5 double	133, 20 $\bar{4}$, 11 $\bar{6}$, 135 β
18	54.80	27 24	2.099	0.5	026 ?
19	58.55	29 16	1.976	4	13 $\bar{5}$, 204, 008 β
20	61.60	30 39	1.895	0.5	044
21	62.60	31 18	1.859	1	135, 20 $\bar{6}$
22	64.15	32 04	1.819	1	137 β , 206 β
23	65.25	32 37	1.792	3	008
24	68.45	34 13	1.718	0.5	11 $\bar{8}$, 137 β , 20 $\bar{8}\beta$
25	71.70	35 51	1.649	4	137, 206, 060 β
26	76.85	38 25	1.555	3	137, 20 $\bar{8}$
27	80.85	40 25	1.490	5	060, 33 $\bar{1}$
28	83.25	41 37	1.455	2	33 $\bar{3}$, 062, 331, 139 β
29	84.95	42 28	1.431	2	0010
30	87.95	43 58	1.391	1	13 $\bar{9}$, 208
31	89.35	44 40	1.374	1	33 $\bar{5}$, 064, 333
32	94.35	47 10	1.317	4	139, 20 $\bar{10}$

004, 006, 008, 0010, already mentioned. The thickness of a sheet according to these reflections averages very close to 7.16 \AA . The very strong reflection of 1.490 \AA (060) is characteristic of layer structures like micas, chlorites, and kaolin minerals. It defines the length of b_0 , in this case as $8.94 \pm .02 \text{ \AA}$. The length of a_0 can not be measured directly, but its value according to the axial ratio given by Miers¹⁾ should be 5.14 \AA ,

1) op. cit.

which is probably as close an approximation as can be obtained. It will, however, be seen that the axial ratio by Miers $b:c = 1:1.5997$ is slightly inaccurate. It should be close to $1:1.613$. A unit cell with these dimensions contains four molecules of $(OH)_4Al_2Si_2O_5$. Its theoretical density is 2.589, a value quite close to those usually mentioned in literature.

In dickite as in kaolinite three different possible ways of stacking layers have to be investigated. These possibilities have been described in my kaolinite paper¹). The only space groups that need to be considered are C_s^3 , C_s^4 , C_{2h}^3 and C_{2h}^6 . A complete investigation (as in kaolinite) shows that C_s^3 , C_{2h}^3 and C_{2h}^6 may be eliminated because neither numbers, positions nor intensities of the theoretical reflections agree with those on the films. There remains only C_s^4 in which planes with $h+k = \text{odd}$ and $h+l = \text{odd}$ (Niggli's orientation a and c axes in glide plane of symmetry) are absent. In column 2, table II, the d values for all possible planes down to $d = 1.31 \text{ \AA}$ are listed.

In order to find the correct shift of the layers in space group C_s^4 reflections for eight different positions had to be computed. Each shift consists of two components, one parallel to the b axis, the other parallel to the a axis. Those along the b axis proceed in steps of $\frac{\pi}{3}$, $\frac{2\pi}{3}$, π and $\frac{4\pi}{3}$. ($b_0 = 2\pi$.) At each interval the top layer is shifted over the bottom layer a distance of $\frac{1}{6}$ of a_0 parallel to the a axis either in the $+$ or $-$ direction. This shift corresponds to a β angle of $96^\circ 50'$ (Miers — $96^\circ 49'$). Two positions are found (fig. 1, A and B) in which certain series of strong theoretical reflections are alike, and these agree with the observed lines in the films. These reflections originate from the following planes:

002, 004, 006, 008, 0010
 131, 131, 133, 135, 135, 137, 137, 139, 139
 200, 202, 202, 204, 206, 206, 208, 208, 2010
 331, 333, 334, 335, 333
 060, 062, 064.

It seemed at first as if it might be impossible to decide which of the two is the right one. Unexplained is the fact that certain planes of sufficient theoretical intensity sometimes do not show in a film. For example 021 can not be found in any of my films, though Ross and Kerr²) report a line at $d = 4.201 \text{ \AA}$. Such discrepancies may be due to fogging near the primary beam. It will be noticed (table II), however, that planes 111, 112

1) op. cit. 2) op. cit., p. 169.

Table II.

Theoretical and observed intensities for 2 molecules of dickite. In comparing results allowance should be made for the glancing angle.

Indices	<i>d</i>	Theor. Intensities		Observed Intensities
		Position A	Position B	
002	7.160	44 +	44 +	10
020	4.470	0.2	13	
110	4.432	32	72	4
11 $\bar{1}$	4.363	16	17	
021	4.267	30	30	
111	4.115	38	4	3
11 $\bar{2}$	3.956	26	5	5 also 004 β
022	3.792	33	3	4—2
112	3.605	21	20	
004	3.580	77	77	10
11 $\bar{3}$	3.429	12	11	0.5—1
023	3.263	17	39	very faint
113	3.092	0.5	13	0.5
11 $\bar{4}$	2.937	12	33	
024	2.794	7	7	1, 131 β
114	2.654	11	11	1—2 also 006 β
130	2.573	0	0	
13 $\bar{1}$	2.560	30	30	3—4 also 202 β , 13 $\bar{3}$ β
200	2.552	14	14	
11 $\bar{5}$	2.527	16	3	
131	2.507	53	53	3—4
20 $\bar{2}$	2.499	27	27	
13 $\bar{2}$	2.469	0	0	
025	2.411	8	7	
006	2.387	26	26	5
132	2.377	0	0	
133	2.324	77	77	5
202	2.318	94	94	
11 $\bar{5}$	2.299	14	0.7	
040	2.235	5	0.2	
22 $\bar{1}$	2.225	2	1	
220	2.216	9	0.7	
133	2.211	8	8	0.5 also 13 $\bar{5}$ β double line
204	2.206	3	3	
041	2.208	2	5	
11 $\bar{6}$	2.198	7	7	
22 $\bar{2}$	2.182	5	6	
221	2.156	3	12	
13 $\bar{4}$	2.152	0	0	
042	2.134	2	5	

Table II (continuation).

Indices	<i>d</i>	Theor. Intensities		Observed Intensities
		Position A	Position B	
026	2.105	6	4	0.5
22 $\bar{3}$	2.094	4	17	
222	2.057	2	5	
134	2.032	0	0	
043	2.024	6	12	4 also 006 β
116	2.016	5	16	
22 $\bar{4}$	1.977	9	2	
13 $\bar{5}$	1.975	55	55	
204	1.970	27	27	
223	1.935	7	3	
11 $\bar{7}$	1.935	1	6	0.5
044	1.896	14	0.5	
027	1.860	3	13	
135	1.859	22	22	
20 $\bar{6}$	1.857	13	13	1
22 $\bar{5}$	1.847	17	2	
13 $\bar{6}$	1.805	0	0	3
224	1.803	12	2	
008	1.790	11	11	
117	1.788	5	3	
045	1.762	9	12	0.5 137 β , 20 $\bar{5}\beta$
11 $\bar{8}$	1.723	0.5	4	
22 $\bar{6}$	1.715	3	6	
136	1.700	0	0	
150	1.687	8	19	
24 $\bar{1}$	1.685	8	19	
31 $\bar{1}$	1.683	2	7	
15 $\bar{1}$	1.683	5	3	
240	1.681	5	5	
310	1.671	7	8	
31 $\bar{2}$	1.669	8	8	
225	1.671	10	24	
151	1.668	12	1	
24 $\bar{2}$	1.666	12	1	
028	1.662	9	0.5	
15 $\bar{2}$	1.657	7	1	
241	1.655	7	1	4
13 $\bar{7}$	1.650	114	114	
206	1.648	56	56	
311	1.638	12	1	
31 $\bar{3}$	1.638	12	1	
046	1.631	0.3	9	
152	1.628	7	7	

Table II (continuation).

Indices	<i>d</i>	Theor. Intensities		Observed Intensities
		Position A	Position B	
24 $\bar{3}$	1.626	7	7	
15 $\bar{3}$	1.611	5	4	
242	1.609	4	2	
118	1.603	2	0.2	
312	1.587	6	16	
314	1.587	6	12	
22 $\bar{7}$	1.587	10	22	
153	1.572	0.4	6	
244	1.570	0.4	6	
137	1.556	63	63	3
20 $\bar{8}$	1.555	30	30	
154	1.550	6	15	
119	1.549	7	0.5	
243	1.548	6	15	
226	1.546	6	6	
313	1.523	4	4	
315	1.523	3	4	
138	1.513	0	0	
047	1.509	11	10	
154	1.504	5	6	
245	1.502	5	6	
029	1.499	2	4	
060	1.490	81	81	5
331	1.485	140	140	
061	1.482	0	0	
155	1.479	10	0.5	
244	1.478	10	0.5	
330	1.477	0	0	
332	1.477	0	0	
228	1.469	13	2	
062	1.459	34	34	2 also 139 β
333	1.454	30	30	
331	1.454	33	33	
316	1.451	4	0.2	
314	1.451	4	0.1	
119	1.451	3	2	
227	1.431	13	3	2
0010	1.432	20	20	
138	1.430	0	0	
155	1.429	8	1	
246	1.428	8	0.5	
063	1.422	0	0	
334	1.418	0	0	

Table II (continuation).

Indices	d	Theor. Intensities		Observed Intensities
		Position A	Position B	
332	1.418	0	0	
11 $\bar{1}$ 0	1.406	1	8	
15 $\bar{6}$	1.404	2	5	
245	1.403	2	5	
048	1.397	14	2	
13 $\bar{9}$	1.394	21	21	1
208	1.390	11	11	
315	1.375	3	3	
31 $\bar{7}$	1.375	3	3	
1064	1.376	13	13	1
33 $\bar{5}$	1.372	35	35	
333	1.372	13	13	
0210	1.364	2	2	
22 $\bar{9}$	1.361	11	10	
156	1.353	2	10	
24 $\bar{7}$	1.352	3	10	
15 $\bar{7}$	1.327	1	3	
228	1.327	5	5	
246	1.326	1	3	
1110	1.323	5	5	
065	1.322	0	0	
33 $\bar{6}$	1.319	0	0	
139	1.318	148	148	4
2010	1.317	75	75	

and 022, which do reflect, possess sufficient theoretical intensity for reflecting only in position *A*. On the other hand, 023 and 11 $\bar{4}$ should reflect fairly strongly if position *B* were correct. Actually under the most favorable conditions faint lines may be found for 11 $\bar{4}$ and 023 in some films. I believe therefore that position *A* is the true one. It is not impossible that position *B* may be correct for dickite from some other occurrence. The theoretical intensities of table II were calculated in exactly the same manner as those for kaolinite¹⁾. The atomic coordinates used are listed in table III and are shown graphically for position *A* in fig. 3. The origin lies in a principal glide plane of symmetry. The *x* and *z* coordinates parallel to *a* and *c* are identical for both positions. Only the *y* coordinates differ as shown.

1) op. cit.

Table III.

Atomic coordinates for C_s^4 . Four equivalent atoms for each position.

Atom	x	y		z
		Shift A	Shift B	
Al_1	90	150	— 150	0
Al_2	90	30	90	0
Si_1	52	90	150	67.5
Si_2	— 128	30	90	67.5
O_1	39	90	150	27.5
O_2	— 141	30	90	27.5
OH_1	— 141	150	— 150	27.5
O_3	58	150	— 150	82.5
O_4	148	60	120	82.5
O_5	— 32	60	120	82.5
OH_2	— 39	90	150	152.5
OH_3	141	30	90	152.5
OH_4	141	150	— 150	152.5

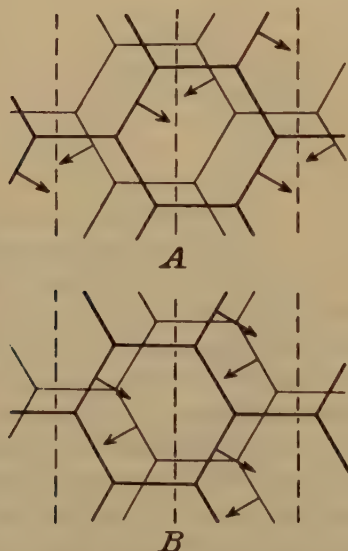


Fig. 1. The two possible shifts of sheets in the dickite structure. Dotted lines are glide planes ($\frac{c_0}{2}$ component) of C_s^4 . Arrows indicate planes of symmetry in individual sheets. Heavy lines represent lower layers.

Comparison of dickite and kaolinite.

The atoms in an individual structural layer having the formula $(OH)_4Al_2Si_2O_5$ are in such positions that ordinary planes of symmetry exist in each individual layer (see fig. 1 of kaolinite paper). In both dickite and kaolinite structures, these planes of individual adjacent layers intersect at angles of 120° as indicated by the directions of the arrows in fig. 1 and 2. If one of the layers is imagined to be fixed (heavy-lined hexagon fig. 2), the adjacent layer above it will occupy the position shown by light lines for dickite and that shown by dotted lines for kaolinite. The angles and actual distances of shift are shown in fig. 2.

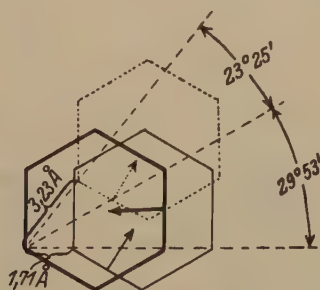


Fig. 2. The shift in dickite as compared with that of kaolinite. Heavy-lined hexagon represents stationary SiO_4 sheet for both dickite and kaolinite. Light-line hexagon represents upper adjoining sheet of dickite. Dotted-line hexagon represents upper adjoining sheet of kaolinite.

Another illustration of the relationship of the two minerals is sketched in fig. 3. It brings out the fact that due to the shifts of the layers in opposite directions along the a axis the two outlined unit cells "lean away" from each other. The distances between the OH positions in one layer and O positions nearest them in the adjacent layers are also shown. Some significant differences appear. In dickite all these distances are equal (2.94 Å). The OH ions are placed quite symmetrically with respect to the hexagons formed by O atoms in adjacent layers. This is not the case in kaolinite in which two thirds of the distances $OH-O$ are 2.94 Å and the remaining third 2.82 Å. It appears that this difference is responsible for a number of properties observed in kaolinite. For example, dehydration in kaolinite takes place at a temperature about 100° lower than in dickite. Kaolinite forms worm-like crystals¹), a strain effect which may be caused by the unequal distances between O and OH ions. Dickite, on the other hand,

1) Ross and Kerr, op. cit., plates 39—43.

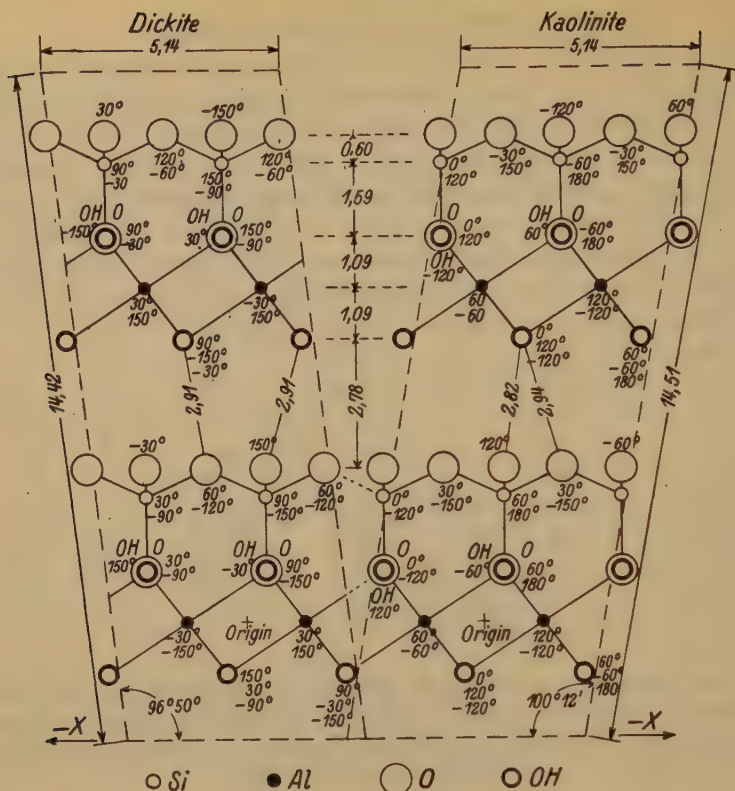


Fig. 3. Comparison of the dickite and kaolinite unit cells. The plane of the paper is the principal glide plane of symmetry containing the origin. y coordinates are given in degrees.

forms perfect though small crystals. It is also noteworthy that dickite is optically positive and kaolinite negative.

Summary.

The structure of dickite has been examined by the powder method. The dimensions of the monoclinic unit cell are $a_0 = 5.14 \text{ \AA}$, $b_0 = 8.94 \text{ \AA}$, $c_0 = 14.42 \text{ \AA}$, $\beta = 96^\circ 50'$. The cell contains four molecules $(OH)_4Al_2Si_2O_5$. The theoretical density is 2.589. The space group is C_2^1 . Dickite is closely related to kaolinite, both being layer or sheet structures. The individual layers are practically identical in both minerals. They differ only in the directions and magnitudes of the shifts of these layers over one another.

Received June 13rd 1932.

The Structures of the Minerals of the Sodalite Family

By

Tom. F. W. Barth,

(With one figure.)

1. Introduction.

There are in nature three well-known minerals belonging to the sodalite family:

Sodalite	$Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl_2$
Noselite	$Na_8Al_6Si_6O_{24} \cdot SO_4$
Hauyne	$(Na, Ca)_{4-8}Al_6Si_6O_{24} \cdot (SO_4)_{1-2}$

The chemical formulae as given above for noselite and hauyne differ somewhat from the ones enjoying general acceptance by mineralogists. However, the above formulae are demonstrably the correct ones as already has been pointed out in another paper¹⁾, to which reference is given for more detailed information regarding the chemical composition of these minerals.

There are three things that make the result of this structure analysis worthy of special notice:

First: Mineralogists have been unable to assign to hauyne any general chemical formula. The present X-ray study has now definitely settled this question.

Second: It can be disproved that extra ions with no fixed positions are wandering about in this lattice. This hypothesis of the so-called errant constituents was introduced by Jaeger²⁾ and it has been partially adopted by other X-ray workers, and has entered into the speculations concerning the structure of zeolites and other silicates.

Third: In order to work out these structures one has to apply the principle of the variate atom equipoints.

1) T. F. W. Barth, Am. Min. 17. 1932.

2) F. M. Jaeger, Akad. Amsterdam Versl. 32. 1929; Trans. Faraday Soc. 25, 320. 1929.

This principle was set forth about one year ago¹). It was shown that in some cases chemically different ions may enter into structurally identical positions. Thus if a certain set of equivalent positions within a unit cell of a crystal is occupied by chemically different ions it was proposed for the sake of convenience to call this a cell with variate atom equipoints.

2. Previous Work.

In the first report on the structure of these compounds²), it was shown that sodalite belongs to the hexacistetrahedral class, point group T_d — ($\bar{4}3m$), and that its atomic arrangement is very similar to that of helvite³), verifying thus far the remarkable conclusions of Brögger and Bäckström⁴) back in 1891.

Sodalite is also isomorphous with noselite and hauyne, as was pointed out in a paper containing also a discussion of space groups and atomic arrangements of these compounds⁵). The space group T_d^1 — ($P\bar{4}3m$) was here suggested rather than T_d^4 — ($P\bar{4}3n$) which has been the only one considered by subsequent investigators. No definite atomic arrangement was, however, set forth, for although it seemed possible to assign to sodalite a structure in agreement with the observed intensities, isomorphous with T_d^4 , it seemed impossible to explain the isomorphic relationship to noselite and hauyne in this way. Quite recently, however, Pauling⁶) has proposed this same structure for sodalite, but he, too, was unable to suggest how to account for the isomorphism with noselite.

In the meantime Jaeger⁷) had published for noselite and hauyne structures which in many respects are similar to the afore-mentioned sodalite structure. Nevertheless his picture of the structures must be incorrect for it postulates a unit cell comprising as many as 32 oxygen atoms, which necessarily requires an index of refraction much higher than that actually observed; furthermore it postulates that two sodium ions per unit cell have no fixed positions in the lattice but are vagabond-

1) T. F. W. Barth and E. Posnjak, J. Wash. Acad. Sci. **21**, 255. 1931.

2) T. F. W. Barth, Norsk Geol. Tidsskrift **9**, 40. 1926.

3) In his review of Mineralogical Chemistry 1926—1927 L. J. Spencer (Ann. Rep. Chem. Soc. **24**, 298. 1927) erroneously states that I have claimed the presence of two molecules of the form $Mn_8Be_8Si_8O_{24}S_2$ in the unit of helvite. But my paper contains no such statement, and the correctness of the proposed unit has since been confirmed by Gottfried (Z. Krist. **65**, 425. 1927), by Pauling (Z. Krist. **74**, 223. 1930), and by me. 4) W. C. Brögger, H. Bäckström, Z. Krist. **18**, 231. 1891.

5) T. F. W. Barth, Vidensk. Akad. Skr. Oslo 1927. No. 8.

6) Linus, Pauling, Z. Krist. **74**, 213. 1930.

7) F. M. Jaeger, Akad. Amsterdam Versl. **32**. 1929; Trans. Faraday Soc. **25**, 320. 1929.

ing between the other atoms ("errant constituents"). This hypothesis has no support either from X-ray or chemical evidence.

It will be shown in the sequel that the true explanation of the structure of all these minerals is very simple: the true space group is not T_d^4 but T_d^1 , and the mutual isomorphism can easily be explained by application of the principle of the variate atom equipoints.

3. Atomic Arrangement of Sodalite, Noselite, and Hauyne.

Powder pictures of various preparations were taken by the use of either *Mo*- or *Fe*-radiation:

Sodalite, white, from Laacher See, Germany; blue, from Bancroft, Ontario (index of refraction, $n = 1.485$). Noselite, white, from Laacher See, and synthetic preparations ($n = 1.493$). Hauyne, grey, from Laacher See, dark blue, from Tahiti ($n = 1.498$).

Concerning the discussion of the space group criteria, reference is given to my previously cited paper¹⁾. It was found from Laue and powder pictures that the only possible space groups were T_d^4 and T_d^1 . But T_d^4 is chemically impossible for noselite (and hauyne) since there are neither 4-fold nor 4-fold positions to provide for the only SO_4 -group that is connected with the unit of structure.

In space group T_d^1 — ($P \bar{4}3m$) there are the following equipoints:

- 1a: 000; and 1b: $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. 3a, and 3b.
 4a: ppp , $p\bar{p}\bar{p}$, $\bar{p}p\bar{p}$, $\bar{p}\bar{p}p$.
 6a: $u00$ ↘, $\bar{u}00$ ↘; 6d: $\frac{1}{2}u\frac{1}{2}$ ↘, $\frac{1}{2}\bar{u}\frac{1}{2}$ ↘.
 12f: $w0\frac{1}{2}$ ↘, $\bar{w}0\frac{1}{2}$ ↘, $w\frac{1}{2}0$ ↘, $\bar{w}\frac{1}{2}0$ ↘.
 12g: uvv ↘, $u\bar{u}\bar{v}$ ↘, $\bar{u}\bar{u}v$ ↘, $\bar{u}u\bar{v}$ ↘.
 24 general positions.

The positions occupied by the atoms in sodalite and noselite are as follows:

	1a	1b	4a'	4a''+4a'''	12f		12g'+12g''
Sodalite	<i>Cl</i>	<i>Cl</i>	—	Na_8	Al_6	Si_6	O_{24}
Noselite	<i>S</i>	—	O_4	Na_8	Al_6	Si_6	O_{24}

It should be noted that the equipoints of 12f in this structure are occupied by variate atoms, viz., $Al_6 + Si_6$. At first glance one would think it more reasonable that Al_6 and Si_6 should each enter into the available 6-fold positions: 6a and 6d. This, of course, was my first supposition also, but it can be shown that no plausible arrangement can be

1) T. F. W. Barth, Vidensk. Akad. Skr. Oslo 1927. No. 8.

built up in this way. Now that the principle of the variate atom equi-points has been so definitely established, there should not be the slightest hesitation about putting $Al_6 + Si_6$ together into a 12-fold position. If, then, the parameter value of 12f be taken as $w = \frac{1}{4}$, neither Si nor Al can contribute to reflections from planes with $h + k + l$ odd. The 24 O -atoms must occupy special positions, for otherwise strong reflections would be expected from faces with $h + k + l$ odd. By dividing the 24 O -atoms into two groups and locating both groups in 12g, such reflections would disappear if the parameter values of the two groups have the following interrelation:

$$u'' = u' + \frac{1}{2} \text{ and } v'' = v' + \frac{1}{2}.$$

If each Si and Al is surrounded by four O , the values for u'' and v' of 12g must be in the neighborhood of 0 and $\frac{5}{8}$ ($= 0.625$) respectively. With the aid of the observed intensities of powder spectrogram reflections of sodalite and noselite this region has been investigated. The integrated intensity of each reflection was taken as:

$$I = k \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \cdot j \cdot F^2 = k \cdot j \cdot A^2$$

where

$$A = \sum_n A_n \cdot e^{2\pi i (h x_n + k y_n + l z_n)}$$

Here the A_n -values were taken from Pauling's paper (1930, op. cit., p. 248).

The best agreement with the observed intensities was obtained for the parameter values (given in fractions of the edge of the unit cube) compiled in Table I.

Table I.

Parameter values in sodalite and noselite (Space group T_d^1).

	Sodalite	Noselite
$O_4 : p'$	—	0.897
$Na_4 : p''$	0.175	0.150
$Na_4 : p'''$	0.675	0.750
$Al_6 + Si_6 : w$	0.250	0.250
$O_{24} : \begin{cases} u' \\ u'' \\ v' \\ v'' \end{cases}$	0.147	0.144
	0.660	0.645
	0.445	0.473
	—0.056	—0.028

A comparison between the observed reflections and those calculated from the parameter values of Table I is given in Table II.

Table II.

Powder photographs from sodalite, noselite, and hauyne.

($Mo-K_{\alpha}$ -radiation, $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$. At the bottom of the table is given for each substance the length of the edge of the unit cube, a_0 , calculated from all the observed reflections in the usual way; it seems unnecessary to include in the table all the interatomic spacings measured in these compounds.)

Indices	Sodalite (Bancroft)		Noselite (synthetic)		Hauyne (Tahiti)
	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.
011	4	3.0	3	4.0	3
002	2	1.4	1	0.8	1
112	10 +	20.0	10 +	15.0	10 +
022	—	0.0	—	0.0	—
013	3	2.6	5	5.0	3
222	5	4.9	6	6.5	5
123	6	6.9	3	3.2	2
004	0.5	0.5	2	1.2	—
114	8	8.5	6	6.1	3
033	3	1.8	—	0.1	—
233	3	1.4	1	2.2	1
224	3	1.9	—	0.3	—
015	3	1.3	4	3.0	3
134	2	1.6	1	1.1	1
125	5	4.9	5	4.5	3
044					
$a_0 =$	8.89 \AA		9.04 \AA		9.11 \AA

It is of considerable interest that the structure for sodalite as given above is in effect practically identical with the one isomorphous with T_d^4 proposed by Pauling (1930). This is seen from Table III. With the parameter values assigned to sodalite by Pauling and by me the two structures, viz., the one isomorphous with T_d^4 and the one isomorphous with T_d^1 are thus within the limits of error identical. It should not be claimed, however, that it is wrong to give the structure in terms of T_d^4 as Pauling has done—quite the contrary. As far as the pure sodalite is concerned, this is doubtless the most natural presentation. But it is an important fact that the same structure also may be described in terms of T_d^1 , for only in this way can the isomorphous relation to noselite be understood, and as soon as a reasonable amount of $(SO_4)''$ (substituting for two Cl') enters the lattice of sodalite, the symmetry necessarily becomes that of T_d^1 .

Table III.
Atomic arrangement of the sodalite minerals.
Presented in terms of T_d^4 and T_d^1 .

T_d^4	T_d^1	Sodalite	Noselite	III	Hauyne
2a	1a	Cl	S	S	$(SO_4)_{1-2}$
	1b	Cl	—	—	
—	4a	—	O_4	O_4	$(Na, Ca)_{4-8}$
8a	4a	Na_8	Na_8	—	
	4a			Ca_4	
6f	12f	Al_6	Al_6	Al_6	Al_6
6g		Si_6	Si_6	Si_6	Si_6
General	12g	O_{24}	O_{24}	O_{24}	O_{24}
	12g				

Correlation of equipoints of T_d^4 and T_d^1 :

$$2a = 1a + 1b$$

$$8a = 4a + 4a \text{ if } p'' = \frac{1}{2} + p'$$

$$6f + 6g = 12f \text{ if } w = 90^\circ.$$

$$\text{General } T_d^4 = 12g + 12g \text{ if } x = z \neq y.$$

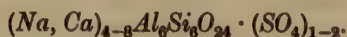
Parameter for oxygen atoms:

Pauling: $z = 0.135; \quad z = 0.150; \quad y = 0.440$

Barth: $u' = u'' - \frac{1}{2} = 0.147; \quad v' = v'' - \frac{1}{2} = 0.445.$

4. Composition of Hauyne.

The system of hauyne represents an interesting case where unusual substitutions take place in the lattice. The essential constituents in the hauyne system are the noselite silicate: $Na_8Al_6Si_6O_{24} \cdot SO_4$ and the silicate III: $Ca_4Al_6Si_6O_{24} \cdot SO_4$, thus a replacement of Na_2O by CaO (or two Na^+ by one Ca^{++}) takes place. Any mixed crystal of these two silicates would have the general formula: $(Na, Ca)_{4-8}Al_6Si_6O_{24} \cdot SO_4$. But in this lattice there is room for one more $(SO_4)''$ group, and since the electro-positive valences which should be able to bind the additional $(SO_4)''$ group are determined by the ratio $Na:Ca$, and since Na^+ and Ca^{++} also can replace each other directly (because they have very similar ionic radii) the actually observed composition of hauyne corresponds to a more highly sulfurated molecule. The composition of the system of hauyne is thus



Ever since Gmelin around 1800 started to investigate the chemistry of hauyne this question has puzzled mineralogists; a mineralogical problem, more than 100 years old, has thus been brought to its conclusion by the present X-ray study.

5. Discussion of the Structures.

The structures of these minerals are typical framework structures. Each of the aluminium and silicon atoms is surrounded by four oxygens in the corners of a nearly regular tetrahedron; the silicon-aluminium-oxygen chains thus formed are linked together so as to make a network of composition $(Al_6Si_6O_{24})^{8-}$ inside of which there are rooms and passages, into which the larger ions: Na^+ , Ca^{++} , Cl^- , $(SO_4)^{--}$ can be packed. The linking up of this network is the same in all cases, but as pointed out by Pauling the smaller bulkiness of the interstitial ions in sodalite causes the network to collapse somewhat corresponding to a rotation of the oxygen tetrahedra about the two-fold axes; in noselite this distortion is not quite so pronounced (cf. the parameter values) and in hauyne it is still smaller.

In sodalite all the open spaces of the network the centres of which are in (000) and $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ are regularly occupied by Cl^- ions. Each Na is thus always surrounded by four anions: three oxygens and one chlorine. All sodium ions therefore become structurally identical, or very nearly so.

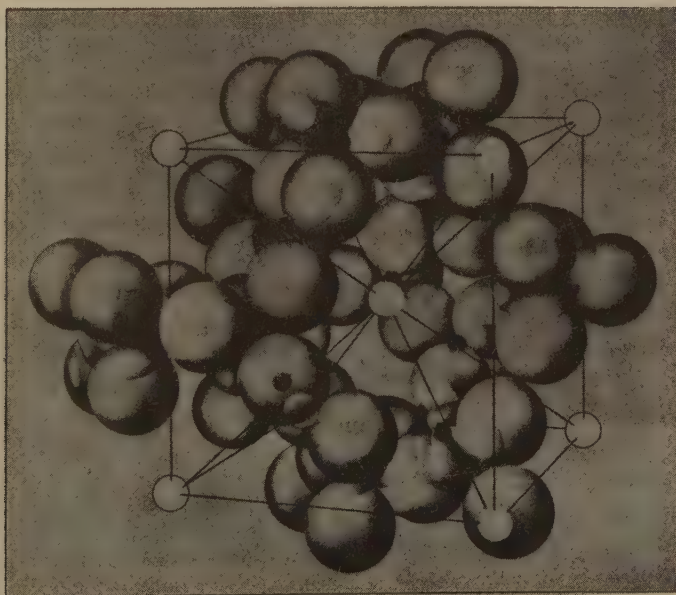


Fig. 1. Model representing the structure of the framework in the minerals of the sodalite family.

The framework is composed of the group $(Al_6Si_6O_{24})^{8-}$ in each unit cell, and the construction lines indicate the size of the unit cell. The large, transparent balls are oxygen atoms and the small black ones are silicon or aluminium atoms.

In the framework there are large cavities, the centres of which are designated by white balls.

In sodalite each cavity is filled with a chlorine ion, but in noselite the centre of the unit cube is left empty and only the spaces around the corners are filled with sulfate ions.

The eight sodium atoms are situated on the cube diagonals.

In sodalite four of the Na are closer to the centre of the cube; they surround tetrahedrally the Cl located in $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, the other four Na are closer to the corners of the cube; they surround tetrahedrally the Cl in 000; but in noselite the eight sodium atoms have been pushed from the empty centre of the unit cube towards the corners, so that all eight Na surround the (SO_4) group in 0 0 0.

In noselite, however, only alternate open spaces in the network are filled with $(SO_4)^{2-}$ ions, the others are left empty. The sodium ions now behave as if having a "horror vacui": they shun the empty spaces and travel along the diagonals toward the $(SO_4)^{2-}$ groups, around which they cluster (eight around each group). The sodium atoms are no longer structurally equivalent. Half of them have the coordination number 4, being surrounded by three silicate-oxygens and one sulfate-oxygen, the other half number 6, surrounded by three silicate-oxygens and three sulfate-oxygens. The electrostatic valence rule is in this way satisfied. From this point of view the hauyne structure is transitional between the other two: In sodalite all the large interstitial spaces in the lattice are occupied by bulky anions; in noselite every other such space, and in hauyne some fraction between 1 and $\frac{1}{2}$.

Analyzed samples of hauyne were not available for this X-ray study. Since, therefore, the exact number of $(Na + Ca)$ ions and (SO_4) groups entering the lattice is unknown, accurate intensity calculations with consequent parameter determinations cannot be carried out. But since the length of the edge of the unit cube is slightly larger than in noselite [this seems generally to be the case—hauyne from Laacher See ($Fe-K_\alpha$ -radiation) gave $a_0 = 9.08 \text{ \AA}$] the collapse of the lattice should be less pronounced, corresponding to a slightly higher value for u and v than in noselite. But generally speaking the structure of the framework—composed of $(Al_6Si_6O_{24})^{8-}$ —is the same for all three minerals.

The interatomic distances encountered in these structures are compiled in Table IV.

Table IV.

Interatomic distances and coordination number encountered in noselite and sodalite. (Given in Ångstrom units.)

	Coord. No.	Noselite	Sodalite
<i>Si — O</i>	[4]	}	1.64
<i>Al — O</i>	[4]		
<i>Na — O</i>	[4]	}	2.42
		}	
		}	
<i>Na — O</i>	[6]	}	—
		}	
<i>S — O</i>	[4]	1.60	—

6. Composition of Ultramarines.

Before concluding this paper it should be mentioned that new light is also cast on the composition of the ultramarines. These artificial products as well as the corresponding natural mineral lazurite have been the objects of intensive studies by various investigators, and now most recently by Jaeger¹⁾, who has shown that their structures are closely related to that of noselite. He thinks that the framework is composed of $(Al_6Si_6O_{24})^{6-}$, and next, more sodium atoms than are required to balance the charge are held to the walls of the cell making an underlying fixed compound $(Na_8Al_6Si_6O_{24})^{2-}$, and finally negatively charged groups such as NaS_3 are packed into the cavities. But his picture does not at all explain the important fact that the ratio *Al:Si* varies conspicuously in various ultramarines. In view of the fact that the aluminium and silicon atoms in noselite are variate atoms in a 12-fold position it becomes evident that the composition of the framework is not necessarily:



but is generally: $[(Al, Si)_{12}O_{24}]^{n-}$,

where the number of the negative valences, *n*, as ruled by the ratio *Al:Si* is $0 < n < 12$.

This is therefore the true composition of the network in ultramarines. It explains the variation in the *Al:Si*-ratio. It explains the variation in the amount of soda. It explains the different degree of sulfuration.

Undoubtedly there remains more work to be done before every particular of the very complex chemistry of the system of ultramarines is solved. But the principles that govern the chemistry of these compounds

1) F. M. Jaeger, H. G. K. Westerbrink, F. A. van Melle, *Akad. Amsterdam Versl.* **30**, 250. 1927; F. M. Jaeger, "The Constitution and Structure of Ultramarines". New York (McGraw-Hill) 1930; see also footnote 2, p. 405.

have been disclosed through the present X-ray study. We understand the mechanism that conditions the great variations in the content of silica, alumina, soda, and sulfur without thereby influencing the structural features. The great number of chemical varieties in this system should not therefore surprise us any more.

Jaeger in his publications speaks about the puzzle of the ultramarines. I think it is safe to say that this puzzle now has been solved.

7. Summary.

The crystal structure of the minerals of the sodalite family has been worked out as follows:

Mineral	Formula for unit cube	Length of the edge of unit cube	Space group
Sodalite	$Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl_2$	8.89 Å	T_d^4 or T_d^1
Noselite	$Na_8Al_6Si_6O_{24} \cdot SO_4$	9.03 Å	T_d^1
Hauyne	$(Na, Ca)_{4-8}Al_6Si_6O_{24} \cdot (SO_4)_{1-2}$	9.11 Å	T_d^1

The structure of sodalite, isomorphous with space group T_d^4 , as proposed by Pauling, has been confirmed, but it is shown that an almost identical structure can be derived from space group T_d^1 .

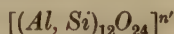
The atomic arrangement of sodalite is determined by 7 parameters, that of noselite by 8 parameters (see Table I).

It is worthy of special notice that the 6 *Al* and 6 *Si* connected with the unit cell appear as variate atoms in a 12-fold position (12f).

It has been definitely disproved that extra ions with no fixed positions are wandering about in the lattice. The hypothesis of such "errant constituents" has no support either from the X-ray or chemical evidence.

The chemical composition of hauyne has definitely been determined.

New light is cast on the composition of the ultramarines. The true composition of the "framework" that is supposed to be the underlying skeleton in all the ultramarines is:



in each unit cell. The variation in the ratio *Al:Si* with consequent variations in the number, *n*, of the negative valences (theoretically *n* can vary from 0 to 12) explains the large number of chemically different ultramarines.

Geophysical Laboratory, Carnegie Institution
of Washington, May, 1932.

Received July 23rd, 1932.

Über strukturelle Beziehungen zwischen Phosphaten (Triphylin) und Silikaten (Olivin) und über die chemische Zusammensetzung von Ardennit.

Von

B. Goßner und H. Strunz in München.

Inhalt:

Triphylin wurde röntgenographisch untersucht und stellt ein Beispiel großer Ähnlichkeit eines Phosphates mit einem Silikat (Olivin) dar. Für den Ardennit wurde auf Grund einer neuen Analyse und der röntgenographischen Untersuchung die molekulare Einheit erkannt und sein Verhältnis zum Zoisit erläutert.

Man kennt einige Silikate mit einem gewissen Gehalt an Phosphorsäure oder einem analogen Bestandteil. Andererseits berechtigen unsere jetzigen Vorstellungen von der Bedeutung des Atomvolumens für den Kristallbau zur Vermutung, daß zwischen Silikaten und Phosphaten bei entsprechenden sonstigen Bedingungen engere strukturelle Beziehungen sich vorfinden sollen. In den beiden Mineralien Olivin und Triphylin ist angesichts der Ähnlichkeit im goniometrisch bestimmten Achsenverhältnis ein besonders geeignetes Beispiel zur Prüfung der Frage nach den strukturellen Beziehungen zwischen Silikaten und Phosphaten zu erwarten. Andererseits gibt der Ardennit, als arsen- bzw. vanadinsäurehaltiges Silikat, die Möglichkeit, zu prüfen, welche Stellung die beiden Säuren dann im Kristallbau eines Silikates einnehmen. Die folgende Untersuchung soll einen Beitrag zu den genannten Fragen liefern.

1. Die Beziehungen zwischen Olivin und Triphylin.

Die Gitterkonstanten des Triphylins wurden an einem Spaltstück von Hagendorf aus den Reflexen 200, 400 bzw. 020, 060, bzw. 002, 004, 006 von Drehspektrogrammen bestimmt zu

$$a = 4.67 \text{ \AA}$$

$$b = 10.34 \text{ \AA}$$

$$c = 6.00 \text{ \AA}.$$

Es liegt eine Aufstellung zugrunde, bei welcher das Zeichen (010) der Fläche der vollkommenen, das Zeichen (001) der Fläche der weniger vollkommenen Spaltbarkeit zukommt. Es wird $a : b : c = 0.452 : 1 : 0.580$. Dieses Achsenverhältnis dürfte richtiger sein als der bisher angegebene Wert, der aus der goniometrischen Messung mangelhaft beschaffener Kristalle abgeleitet wurde.

Der Raumgruppenbestimmung dient zunächst folgende Zusammenstellung von Identitätsabständen (in Å):

	$P_{[110]}$	$P_{[011]}$	$P_{[101]}$
Beob.	11.31	11.90	7.70
Ber.	$11.27 = \sqrt{a^2 + b^2}$	$11.97 = \sqrt{b^2 + c^2}$	$7.62 = \sqrt{a^2 + c^2}$

Es liegt also kein Translationsgitter mit Flächenzentrierung vor.

Bei der Indizierung der Reflexe wurden gefunden:

200 (m), 400 (st); 020 (st), 040 (s. schw), 060 (m); 002 (st), 004 (st), 006 (st);

110 (st), 220 (st), 330 (schw), 440 (schw), 550 (st), 120 (m), 130 (st), 140 (st), 150, 170, 190, 210 (m), 310 (m), 320 (m), 410 (schw) 420, 530, 540; 101, 202 (st), 402 (st), 501;

021 (m), 022, 024 (schw), 025 (schw), 041 (st), 042, 061 (st), 062, 081 (schw), $0.10 \cdot 1$ (m), $0.10 \cdot 2$;

113 (schw), 114, 115 (schw), 133 (m), 134, 135 (m), 331 (schw), 322 (st), 511 (m).

Es liegt kein Ausfall von Reflexen von der Form » $h + k + l =$ ungerade Zahl« vor. Ferner finden sich Reflexe ($h k o$) mit » $h + k =$ ungerade«, Reflexe ($h o l$) nur mit » $h + l$ gerade« und Reflexe ($o k l$) nur mit » $k =$ gerade Zahl«. Damit ist das Kennzeichen der Raumgruppe V_h^{16} gegeben, wenn die Zuordnung zur dipyramidalen Klasse als zutreffend angesehen wird.

Der Elementarkörper enthält vier Moleküle des Eisenlithiumphosphates (ber. $z = 3.97$ für PO_4MnLi bzw. $z = 3.94$ für PO_4FeLi) mit der Dichte $s = 3.56$.

Es mögen im folgenden die Konstanten des Triphylins denen von Olivin und Monticellit¹⁾ gegenübergestellt werden:

1) Nach W. L. Bragg und G. B. Brown, bzw. G. B. Brown und J. West, Z. Krist. **63**, 538. 1926 und **66**, 154. 1928.

	Triphylin	Olivin	Monticellit
$a =$	4.67	4.75	4.82
$b =$	10.34	10.21	11.08
$c =$	6.00	5.99	6.37

Man erkennt die ungewöhnlich große Ähnlichkeit der Dimensionen des Phosphates mit jenen des Olivins, während die Abweichung der beiden Silikate bedeutend größer ist. Es ist die große Ähnlichkeit wohl ein Ausdruck der Tatsache, daß die Ionenradien (in Å) der unterscheidenden Bestandteile $Li^{1+} = 0.78$, $Mg^{2+} = 0.78$, $Mn^{2+} = 0.70$, $Fe^{2+} = 0.83$ und anderseits der kleinen Ionen Si^{4+} und P^{5+} fast die gleiche Größe haben, während der Eintritt von $Ca^{2+} = 1.06$ eine stärkere Weitung des Gitters verursacht.

Man darf wohl annehmen, daß P^{5+} , Si^{4+} und O^{2-} bei beiden Kristallen in ihren Koordinaten nur geringe Verschiedenheit haben, und es ist nur zu untersuchen, welches der beiden Ionen Li^{1+} oder Fe^{2+} beim Triphylin in den Symmetriezentren 000 usw. bzw. auf den Spiegelebenen $(001)_{1/4}$ und $(001)_{3/4}$ liegt.

Beim Monticellit kommt die letztere Lage den Ca^{2+} -Ionen nach Brown und West zu. Sie bestimmt sich aus dem Verhältnis der Intensitäten $J_{002} < J_{004} > J_{006}$.

Die Intensitäten von 002 und 004 sind beim Triphylin sehr stark, so daß eine Unterscheidung auf den Filmen kaum zu machen ist. Anderseits berechnet sich aus der allgemeinen Strukturamplitude für eine Gruppe von acht gleichwertigen Atomen $F_g(hkl) = 8F_a \cdot \cos[h\Theta_1 + (h+k) \cdot \frac{\pi}{2}] \cdot \cos[k\Theta_2 + (h+k+l) \cdot \frac{\pi}{2}] \cdot \cos[l\Theta_3 + l \cdot \frac{\pi}{2}] \cdot \cos(h+k+l) \cdot \pi$ für Li^{1+} auf den Spiegelebenen und für Fe^{2+} in den Symmetriezentren, nachdem für die relative Vergleichung entsprechender Intensitäten die Sauerstoffatome außer acht bleiben können, der Anteil dieser Elemente und von Phosphor zu $F_{002} = 78.4$, $F_{004} = 94.6$ und $F_{006} = 56.4$, anderseits für Li^{1+} in den Symmetriezentren 000 usw. bzw. Fe^{2+} auf den Spiegelebenen $F_{002} = 7.4$, $F_{004} = 94.6$ und $F_{006} = 4.0$. Hiernach wäre zu folgern, daß die vier Fe^{2+} -Ionen in den genannten Symmetriezentren liegen, während den Li^{1+} -Ionen die Lage auf den Spiegelebenen zukommt, mit Werten von x und y , die denen von $Mg(II)$ beim Olivin nahestehen.

Zu vermerken ist die Tatsache, daß hinsichtlich der Spaltbarkeit sich Triphylin und Olivin verschieden verhalten. Vor allem fehlt dem letzteren die recht vollkommene Spaltbarkeit nach (010), welche dem Phosphat eigen ist.

2. Die molekulare Einheit von Ardennit.

Für dieses Silikat, dem ein gewisser Gehalt an Arsen- und Vanadin-pentoxyd zukommt, hat die Frage der chemisch-kristallographischen Verwandtschaft zwischen Phosphaten und Silikaten erhöhte Bedeutung bei dem Versuche, die molekulare Einheit aufzufinden. F. Machatschki¹⁾ vermutete eine engere strukturelle Beziehung zur Epidotgruppe, die ihre weitere Bedeutung darin erhalten würde, daß in der Gruppe $(SiO_4)^{4-}$ sich eine Ersetzung durch $(AsO_4)^{3-}$ geltend machen würde.

Für den Ardennit von Salm Chateau liegt eine größere Anzahl von Analysen vor; sie weisen in ihren Zahlen ziemlich große Verschiedenheiten auf. Die neueste Analyse verdanken wir W. Prandtl²⁾. Sie ist (unter Pr.) der folgenden Tabelle unserer Analysen beigelegt. Diese liefern eine Bestätigung für die Richtigkeit des von W. Prandtl in der Formel $10 SiO_2 \cdot (As, V)_2O_5 \cdot 5 Al_2O_3 \cdot 10 MnO \cdot 6 H_2O$ dargestellten Verhältnisses der einzelnen Oxyde.

Es scheint notwendig, den von uns eingeschlagenen Weg der Analyse kurz anzugeben.

Eine erste Probe sollte die direkte Bestimmung des Wassergehaltes liefern und wurde in der üblichen Weise im Quarzrohr und im elektrischen Ofen, der uns von seiten der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellt ist, mit Soda aufgeschlossen. Das entweichende Wasser wurde im U-Rohr gewogen. Der geschmolzene Rückstand wurde mit Salzsäure zum Zwecke der Bestimmung der Kieselsäure eingedampft. Dann wurde Arsensulfid mit Schwefelstoff entfernt und mit Cupferron nach den Angaben von W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell³⁾ Eisenoxyd und Vanadin-pentoxyd abgeschieden. Die Behandlung des Niederschlages mit Natronlauge führte zur Trennung der beiden Oxyde; zur Wägung kamen dann Fe_2O_3 und V_2O_5 , nachdem das erstere nochmals mit Ammoniak, das letztere mit Cupferron gefällt war. Die Abscheidung von Aluminiumhydroxyd erfolgte mit Ammoniumacetat, die Bestimmung von Mangan, Calcium und Magnesium in der üblichen Form.

Die Analyse einer zweiten Probe war auf die Bestimmung des Arsens eingestellt. Nach dem Aufschluß mit Soda und der Reduktion mit Schwefeldioxyd wurde Arsenchlorid aus der salzsauren Lösung nach den Angaben von Hillebrand und Lundell destilliert; das abgetrennte Arsentrisulfid oxydierten wir mit Wasserstoffsuperoxyd; gewogen wurde As_2O_5 , das wir im Sauerstoffstrom glühten. In der Lösung, welche bei der Destillation zurückblieb, wurden Kieselsäure und die übrigen Oxyde wie bei der ersten Probe getrennt und bestimmt.

Die Analyse einer dritten Probe war auf die FeO-Bestimmung eingestellt. Der Aufschluß erfolgte bei etwa 160° mit Schwefelsäure im Einschmelzrohr, die Titration mit Permanganat. Hierbei wurde nach Entfernung des Arsens als Sulfid nochmals

1) Cbl. Min. (A) 1930, 234 und 1931, 346.

2) Z. Krist. 40, 392. 1905.

3) Applied inorganic Analysis. 1929, 409.

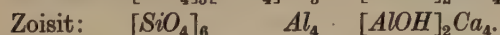
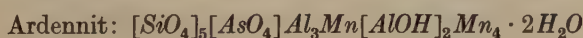
titrimetrisch¹⁾ die gesamte $Fe_2O_3 + V_2O_5$ -Menge nach Reduktion mit Schwefeldioxyd und der Gehalt an V_2O_5 nach Reduktion mit H_2O_2 in stark schwefelsaurer Lösung bestimmt. In der folgenden Tabelle ist das Ergebnis der Analysen (I und II) mitgeteilt:

	Pr.	I	II	Mittel	Mol. Verh.	
SiO_2	27.77	28.65	28.87	28.76	—	0.4788 = 10 × 0.048
As_2O_5	9.91	4.14	4.45	4.30	0.0187	0.0456 = 1 × 0.046
V_2O_5	0.81	4.84	4.96	4.90	0.0269	
Al_2O_3	25.25	24.78	24.53	24.65	0.2436	0.244 = 5 × 0.049
Fe_2O_3	0.53	0.11	0.05	0.08	0.0005	
FeO	0.65	0.93	0.99	0.96	0.0134	0.483 = 10 × 0.048
MnO	22.70	26.44	26.38	26.41	0.3723	
MgO	5.20	2.00	2.16	2.08	0.0521	
CaO	1.44	2.53	2.60	2.56	0.0456	0.282 = 6 × 0.047
H_2O	5.24	5.08	—	5.08	—	
				99.78		

Eine gewisse Verschiedenheit der neuen Prozentzahlen gegenüber der unter *Pr.* verzeichneten liegt vor, im allgemeinen in mäßigem Umfang. Die Unterschiede berühren aber nicht das sich ergebende Verhältnis $SiO_2 : (As_2O_5 + V_2O_5) : Al_2O_3 : MnO : H_2O = 10 : 1 : 5 : 10 : 6$.

Groß ist die Verschiedenheit beim Verhältnis $As_2O_5 : V_2O_5$. Hierfür ergibt sich wohl die notwendige Schlußfolgerung, daß eben beim Ardennit größere Schwankungen im Verhältnis dieser beiden Oxyde vorliegen.

Wir kommen zu folgender Formel für den Ardennit, der wir die verdoppelte Formel von Zoisit gegenüberstellen:



Man gelangt vom Zoisit zum Ardennit in der Hauptsache durch die Vertretung $1Si + 1Al = 1As + 1Mn$, wobei gleichzeitig noch zwei Moleküle Wasser eintreten. Einer gewissen Ähnlichkeit der beiden Formeln steht im Gehalt an Wasser eine beträchtliche Verschiedenheit gegenüber.

Wir stellen im folgenden die Gitterkonstanten (in Å) von Ardennit denen von Zoisit gegenüber:

	Ardennit	Zoisit
$a =$	18.56	16.21
$b =$	5.83	5.57
$c =$	8.72	10.08

¹⁾ Nach Angaben von W. Prandtl in Doelsters Handbuch der Mineralchemie 3 (1), 821. 1918.

Bezüglich der Aufstellung des ersteren Silikates sei vermerkt, daß die Ebene der vollkommenen Spaltbarkeit das Zeichen (100) und die Längsrichtung der gestreiften, prismatischen Kristalle die b -Achse liefert.

Die Konstanten sind aus den Reflexen 400, 800, 10.0.0, 12.0.0 bzw. 020, 040 bzw. 002, 003, 004 auf Drehspektrogrammen abgeleitet. Das Achsenverhältnis wird $a : b : c = 3 \cdot 184 : 1 : 1.496$.

Der Bestimmung der Raumgruppe dient folgende Tabelle von Identitätsabständen (in Å):

	$P_{[110]}$	$P_{[011]}$	$P_{[101]}$
Beob.	19.57	10.47	20.57
Ber.	$19.46 = \sqrt{a^2 + b^2}$	$10.38 = \sqrt{b^2 + c^2}$	$20.51 = \sqrt{a^2 + c^2}$

und folgende Anzahl beobachteter Reflexe:

400, 600 (s. schw), 800, 10.0.0, 12.0.0, 020, 040, 060, 002, 003, 004;
420, 460;

102, 103, 104, 202, 203, 302, 304, 305, 306, 401, 402, 404, 406, 502,
503, 504, 505, 602, 702, 801, 802, 902, 10.0.2, 11.0.2, 12.0.2;

012, 013, 014, 021, 022, 023, 031, 033;

115, 311, 511, 611, 711, 10.1.1, 11.1.1, 721, 821, 921, 522, 922.

Bereits in der Reflexfolge 002, 003, 004 ist ein wesentlicher Unterschied gegenüber der Raumgruppe V_{λ}^{16} von Zoisit gegeben.

Aus dem obigen Verhältnis von Identitätsabständen und der Tatsache, daß Reflexe „ $h + k + l = \text{ungerade Zahl}$ “ vorhanden sind, folgt zunächst, daß das einfache rechtwinklige Prisma Translationsgitter ist. Es gelten ferner die Gesetze:

($h k o$): Es fehlen Reflexe mit „ $h + k = \text{ungerade Zahl}$ “;

($h o l$) und ($o k l$): Es finden sich Reflexe jeder Art.

Es folgt hieraus die wahrscheinliche Zuordnung zur Raumgruppe V_{λ}^{13} . Diese enthält auch die für die Unterbringung von $2Si$ -, $2As$ -, $2Al$ - und $2Mn$ -Atomen notwendigen zweizähligen Punktlagen auf den digonalen Drehungsachsen von der Richtung [001].

Beim Ardenit ist die a -Achse um 14% größer und die c -Achse um etwa 12% kleiner wie beim Zoisit; das Volumen des Elementarkörpers ist um $35 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ größer.

Eine gewisse Ähnlichkeit in den Gitterkonstanten ist offenbar vorhanden. Aber ebenso deutlich ist zu erkennen, daß die Dimensionen beim Ardenit eine beträchtliche Veränderung erfahren haben. Die vermutete sehr enge Beziehung besteht also nicht.

Die Weitung des Gitters wird offenbar in der Hauptsache durch den Eintritt der zwei Wassermoleküle bewirkt und in dieser Hinsicht ist es

als eine bemerkenswerte Tatsache anzusehen, daß trotz einer solchen, sonst als beträchtlich geltenden stofflichen Verschiedenheit beim Ardennit eine gewisse Beziehung zum Gitter des wasserärmeren Silikates, wenigstens in dessen Dimensionen, erkennbar ist.

Aus der neuen Analyse berechnet sich für die obige Formel das Molekulargewicht $M = 1041.1$. Das spezifische Gewicht ergab sich nach der Schwebemethode im Mittel zu $s = 3.630$, wobei ziemlich große Schwankungen, $3.610 - 3.645$, festzustellen waren. Es wird $z = 1.98$. Die Annäherung an die Zahl von zwei Molekülen ist so befriedigend, daß wir darin eine Bekräftigung für obige Formel erblicken möchten. Im Ardennit dürfte außerdem das bestimmte Verhältnis $SiO_4 : (As, V)O_4 = 5 : 1$ vorliegen, nicht etwa eine isomorphe Mischung mit zufälliger Annäherung an diesen Wert.

München, Mineralog. Institut d. Universität.

Eingegangen den 1. August 1932.

(Aus dem Institut für Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien.)

Das Raumgitter des Cadmiumsulfats $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$.

Von

L. Egartner, F. Halla und E. Schwarz.

Das hydratische Cadmiumsulfat gehört zu den wenigen Salzen, bei denen das stöchiometrische Verhältnis Hydratwasser: anhydrischer Salzrest nicht ganzzahlig ist; aller chemischen Erfahrung nach muß mithin dem Molekül die Formel $(3CdSO_4 \cdot 8H_2O)_n$ zukommen. Nun schließt die geometrische Kristallographie des Diskontinuums für monokline Symmetrie, wie sie der Substanz eignet, dreizählige Punktlagen im Elementarkörper aus. Die im Kristallmolekül enthaltenen Moleküle $CdSO_4$ bzw. Cd -Atome usw. können daher nicht gleichwertig sein. Es liegt nahe, an eine ähnliche Gruppierung zu denken, wie sie von Yardley¹⁾ und Reis²⁾ bei der Fumarsäure angefundenes wurde und von White³⁾ beim β -Cyclohexandiol-1,4, Fälle, in welchen ebenfalls der monokline Elementarkörper 3 Formelgewichte enthält.

Für die Aufstellung nach Rammelsberg⁴⁾ ergaben Drehkristallaufnahmen nach den 3 Achsenrichtungen, den Flächendiagonalen [110] und [011] der beiden Pinakoide und nach der Raumdiagonalen [111] einen zweifach primitiven raumzentrierten Elementarkörper, I, mit den in Tabelle I angegebenen Abmessungen.

Man erkennt, daß der röntgenographische c -Wert doppelt so groß ist, wie der kristallographische. Die unter »angenommen« ausgewiesenen Achsenwerte sind erhalten aus den gefundenen Achsenwerten durch Kombination mit dem kristallographischen Achsenverhältnis und Bildung des sichersten Mittels.

1) K. Yardley, J. chem. Soc. London 127, 2207. 1925.

2) A. Reis, Z. Krist. 66, 417. 1928.

3) T. N. White, Z. Krist. 80, 5. 1931.

4) Vgl. P. Groth, Chem. Kryst. 2, 410. 1908. Leipzig, Engelmann.

Tabelle I.
Abmessungen des Elementarkörpers I in Å.

Translations- periode von	gefunden	an- genommen	berechnet	Nr. der Aufnahme
[100]	$9,44 \pm 0,04$	9,47	—	450
[010]	$11,65 \pm 0,08$	11,84	—	459
[001]	$16,35 \pm 0,01$	16,35	—	465
[110]	15,09	—	15,15	475
[011]	20,3	—	20,18	477
[111]	9,45	—	18,6	483
$a : b : c$	0,810 : 1 : 1,400	—	0,7992 : 1 : 0,6900 ¹⁾	—
β (Groth)	—	—	$117^\circ 58'$	—

Der im monoklinen System nicht gebräuchliche raumzentrierte Elementarkörper I läßt sich durch die Achsentransformation

$$\begin{aligned} a'' &= a' + c' \\ b'' &= b' \\ c'' &= c' \end{aligned}$$

in den einseitig flächenzentrierten Elementarkörper gleichen Inhalts, II, verwandeln, der in (001) zentriert ist. Seine Parameter sind:

$$\begin{aligned} a'' &= 14,65 \text{ Å} \\ b'' &= 11,84 \text{ Å} \\ c'' &= 16,35 \text{ Å} \\ \beta'' &= 34^\circ 48' \end{aligned}$$

Das Volum beträgt $V = 1619 \text{ Å}^3$; mit der Dichte $3,05^1)$ und dem Molekulargewicht $M = 256,51$ ergibt sich die Zahl der Moleküle $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ im Elementarkörper:

$$n = 11,7 \sim 12$$

bzw. zu 4 Molekülen $3 CdSO_4 \cdot 8H_2O$.

Unterscheiden wir die kristallographischen Indizes bezüglich der Grothschen Achsenwahl, bezüglich der Elementarkörper I und II der Reihe nach durch die Kennziffern 0, 1, 2, so gilt:

$$\begin{array}{lll} h_1 = h_0 & h_2 = h_1 + l_1 & h_2 = h_0 + 2l_0 \\ k_1 = k_0 & k_2 = k_1 & k_2 = k_0 \\ l_1 = 2l_0 & l_2 = l_1 & l_2 = 2l_0 \end{array}$$

Die erforderliche Flächenstatistik wurde durch Weißenberg-Aufnahmen des Äquators bei Drehung um [101], [010] und [001] (Indizes bezogen auf Zelle II) beigebracht.

1) Rammelsberg l. c.

Es treten außer den durch die Translationsgruppe vorgeschriebenen Auslöschungen von $(h_2 k_2 l_2)$ in ungeraden Ordnungen, falls $h_2 + k_2 = u$ (ungerade), noch die folgenden auf:

1. Alle $(h_2 0 l_2)$ in ungeraden Ordnungen.
2. (uuu) in ungeraden Ordnungen sind vorhanden.

Nach den Auslöschungskriterien von Wyckoff u. Merwin¹⁾ und Herrmann²⁾ kommen sonach nur die Raumgruppen C_2^4 und C_{2h}^6 in Frage.

Die Weißberg-Aufnahmen erwecken den Anschein, als ob $(111)''$ [= (021) in Grothscher Aufstellung] in ungeraden Ordnungen nicht reflektieren würde. Eine solche systematische Auslöschung kommt den beiden Raumgruppen jedoch nicht zu. In einer Schwenkaufnahme an dieser Fläche war (555) unzweifelhaft vorhanden, wenn auch nur sehr schwach (Tabelle II). Es handelt sich demnach nur um einen Pseudoeffekt.

Tabelle II.
Schwenkaufnahme an $(111)''$; Cu-K-Strahlung.

Ordnung	θ gef.	θ ber. ³⁾	Int. geschätzt
IV β	—	—	16
IV a	(19° 25' 30'')		100
V a	24° 34' 40''	24° 33' 50''	2
VI β	—	—	2,5
VI a	(29° 55' 25'')		16

Für die holoedrische Raumgruppe sprechen: der kristallographische Befund (monoklin-prismatische Klasse nach Groth l. c.) und das Fehlen eines piezoelektrischen Effektes. Wir diskutieren daher nur C_{2h}^6 .

In ihr stehen zur Unterbrindung der 12 Cd-Atome entweder

a) drei der vierzähligen Punktlagen a)b)c)d)e) oder

β) eine derselben in Kombination mit der allgemeinen achtzähligen Punktlage f) zur Verfügung⁴⁾.

Da das Streuvermögen der Cd-Atome das der S-Atome bedeutend überwiegt, da man ferner annehmen kann, daß die große Anzahl der O-Atome eine mehr oder weniger gleichmäßige Verteilung derselben im Elementarkörper mit sich bringt, so daß ihre Beiträge zur Streuamplitude

1) R. W. G. Wyckoff und H. E. Merwin, Z. Krist. **62**, 546. 1925. Letztere gelten zunächst für Zentrierung in (100) und eine andere Achsenbezeichnung!

2) K. Herrmann, Z. Krist. **68**, 288. 1928.

3) Berechnung wie bei F. Halla und F. X. Bosch, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 151. 1930.

4) R. W. G. Wyckoff, »The analytical expression usw.«

sich gegenseitig ungefähr kompensieren werden, so wird man in erster Näherung nur die Cd - und die S -Atome zu berücksichtigen brauchen. Die Kombinationen von je drei der vierzähligen Punktlagen, entsprechend a), lassen sich dann ausschließen, da sie beispielsweise für (008) einen Minimalwert der Strukturamplitude $S.A. = 12Cd - 12S$ ergeben würden, der angesichts der beobachteten Auslöschung dieser Interferenz viel zu hoch ist. Es bleiben sonach nur die Kombinationen nach β). Solange wir es nur mit einer Atomsorte im Gitter zu tun haben, unterscheiden sich die beiden Fälle $a) + f)$ und $b) + f)$ nicht, so daß wir frei zwischen ihnen wählen können. Wir haben dann die Unterbringungsmöglichkeiten für die Cd -Atome:

Cd : I. $a) + f)$ II. $c) + f)$ III. $d) + f)$ IV. $e) + f)$.

Die Auswertung der Intensitäten führte zu keinem befriedigenden Resultat. Mit einiger Sicherheit ließ sich nur der Parameter x der Punktlage $f)$ (Aufstellung nach Niggli) zu $x = 0,209$ ermitteln. Mit Rücksicht auf die eingangs erwähnten Strukturanalogien wird man geneigt sein, nur die Fälle I—III in Erwägung zu ziehen.

Da die bestfundierten Untersuchungen über Sulfate mit einem tetraedrischen Bau der SO_4 -Gruppe in Einklang stehen²⁾, wird man die S -Atome jedenfalls nicht in Symmetriezentren lokalisieren. Es bleibt sonach nur $e') + f')$ und $e') + e'') + e''')$; letzterer Fall ist wegen der Auffädung von 3 S -Atomen auf den Digyren wenig wahrscheinlich.

Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. E. Abel sind wir für sein förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet.

Wien, im Juli 1932.

Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule.

Eingegangen am 5. Juli 1932.

1) E. Onorato, Z. Krist. **71**, 277. 1929.

Mechanismus der Plastizität.

Von

N. J. Seljakow in Leningrad.

(Mit 25 Textfiguren.)

Der Verfasser weist zum erstenmal an plastisch verformten *NaCl*-Kristallen die Herabsetzung der Gittersymmetrie der einzelnen Schichten des Kristalls nach, welche er bei einer Verformung durch einfache Schiebung erlitten hat.

1. Einführung und Ziel der Arbeit.

Im Laufe des vergangenen Jahres hatte der Verfasser dieses Artikels eine Untersuchung zur Frage über den Mechanismus der Plastizität und der Rekristallisation des Steinsalzes unternommen. Es existiert die allgemein gebräuchliche Vorstellung, daß die Rekristallisation eines Kristallhaufwerkes sowie eines einzelnen Kristalls ohne eine vorhergehende plastische Verformung unmöglich sei. Es ist klar, daß die Schiebung längs einer Schubfläche die Stabilität des Kristalls in der Nähe der Schubfläche herabsetzt, was das Entstehen von Rekristallisationszentren begünstigt, deren Orientierung sich von der Orientierung des ursprünglichen einzelnen Kristalls unterscheidet. Es ist natürlich anzunehmen, daß auf einer Seite der Schubfläche Strukturveränderungen mit erhöhtem Energieinhalt entstehen. Folglich ist es für die Erkenntnis der Rekristallisation sehr wichtig, die an der Grenze der Schubfläche stattfindenden Erscheinungen eingehend zu untersuchen.

Andererseits kann eine derartige Untersuchung auch dazu beitragen, die zweifellos existierende Beziehung zwischen der plastischen Verformung und dem Zerfall einer festen Lösung zu klären. Bekanntlich zerfällt bei einer Kaltreckung der Austenitstahl unter Bildung von Martensit. Der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit beim Härtingsprozeß des Kohlenstoffstahles kann auch auf den Einfluß der Kaltreckung auf die in den Metallphasen stattfindenden Umwandlungen zurückgeführt werden.

Es kann vorausgesetzt werden, daß beim Zerfall einer festen Lösung die Ausscheidung der chemischen Verbindungen vor allem an der Schubfläche beobachtet wird.

Die uns gestellte Aufgabe kann auch von einer anderen Seite betrachtet werden. Nämlich, insofern als in der vorliegenden Arbeit die Lauesche Methode die Hauptmethode der Untersuchung des Plastizitätsmechanismus darstellt, werden wir uns mit der Bildung von »Streifen« in den Diagrammen, also mit der Erscheinung, welche mit dem Namen »Asterismus« bezeichnet wird, beschäftigen. Die Natur dieser Erscheinung blieb bis zur letzten Zeit nicht klar. Viele Forscher möchten darunter ausschließlich die Wirkung der Restspannungen sehen. Eine derartige Deutung scheint uns nicht ganz richtig zu sein, und wir werden im weiteren sehen, daß ein »Streifen« oder Asterismus in erster Linie als ein Maß der Verformung erscheint.

2. Gegenwärtiger Stand des Problems.

Schon im Jahre 1889 hat Mügge¹⁾ bei der Untersuchung der Plastizität der Kristalle folgende »geometrische Plastizitätselemente« verwendet: die Schubfläche, die Schubrichtung und die Biegungsachse. Später haben die Arbeiten von Polanyi²⁾ und seinen Mitarbeitern über die einzelnen Metallkristalle festgestellt, daß die plastische Schiebung längs gebogenen Flächen stattfindet (Biegegleitung). Wie W. Burgers und P. Louwerse³⁾ richtig bemerkt haben, bildet die Schiebung mit einer Biegung der ganzen Lamellen keineswegs den allgemeinen Fall einer plastischen Verformung. Es sind Fälle einer homogenen plastischen Verformung ohne Biegegleitung möglich. Verbogene Gleitlamellen kann man nur in dem Falle erhalten, wenn die Enden des verformten Kristalls befestigt sind.

Die Orientierungsänderung der Lamellen, in welche der verformte Kristall zerfällt, wird bei der plastischen Verformung allgemein beobachtet. Bei einer beliebigen Richtung der wirkenden Kraft findet die Drehung um eine Richtung statt, die parallel der Schubfläche und senkrecht zur Projektion der Kraft auf die Schubfläche ist.

Die zahlreichen Arbeiten von Taylor und seinen Mitarbeitern über Aluminiumkristalle sowie die Arbeiten von G. Sachs, A. Joffe und anderen über die Probleme der Plastizität haben die allgemeine Erkenntnis der Plastizitätserscheinungen sehr gefördert.

Es ist auch die Arbeit von J. Obreimow und L. Schubnikoff⁴⁾ zu erwähnen, deren Verfasser eine optische Methode für die Beobachtung der Plastizität des NaCl verwendet haben. J. Obreimow und L. Schubnikoff haben gezeigt, daß das Vorzeichen der Restspannungen auf den beiden Seiten der Schubfläche verschieden ist. Die Verfasser haben die Anwesenheit einer Spannung nachgewiesen, aber keine Auskunft über die Verformungen gegeben, denen derartige Spannungen entsprechen.

1931 ist die ausführliche Arbeit von W. Burgers und P. Louwerse über die Rekristallisation in Aluminiumeinkristallen erschienen. Diese Verfasser hatten freilich nur die homogene Verformung untersucht; die Gleitlamellen waren nicht

1) S. die vorzügliche Übersicht: G. Sachs, Plastische Verformung. 1930 (in Handb. der Experimentalphysik Bd. V).

2) G. Masing und M. Polanyi, Erg. der exakten Naturwiss. 1923.

3) W. Burgers und P. Louwerse, Z. Physik 67, 605. 1931.

4) J. W. Obreimow und L. Schubnikoff, Z. Physik 41, 907. 1927.

verbogen. Der Verfasser der vorliegenden Arbeit hat gezeigt, daß außer der Drehungsachse A_{Dr} noch die kristallographische Biegsungsachse A_{kr} existiert. Die erste Achse hat eine beliebige Richtung und wird durch die Lage des verformten Kristalls in bezug auf die angelegte Kraft bestimmt, die zweite Achse aber liegt stets in der Gleitfläche und ist zur Gleitrichtung senkrecht. Für das Aluminium ist diese Richtung vom Typus [211].



Fig. 1.

Bei Verformungen, die 70% der ursprünglichen Größe erreichen, betrug die Größe der Biegung bis 20° . Fig. 1 veranschaulicht die von W. Burgers und P. Louwerse gefundene Beziehung zwischen der Verformungstextur und der Rekristallisationstextur, für den Fall einer Schiebung mit einem einzigen Flächensystem. Man bemerkt an erster Stelle die Verwaschenheit der Verformungstextur. Und zweitens, daß die Verformungstextur mit der Rekristallisationstextur nicht übereinstimmt, was etwas auffallend erscheint. W. Burgers und P. Louwerse geben keine befriedigende Erklärung der beiden erwähnten Tatsachen an.

Den oben erwähnten Arbeiten ist auch die sehr interessante Untersuchung an Zinkeinkristallen von E. Schmid und G. Wassermann¹⁾ beizufügen. Bei der Ausdehnung des Zinks hatten die Verfasser zuerst die sog. Hauptdehnung erhalten, die dadurch charakterisiert wird, daß das Probestück sich gleichmäßig verdünnt.

In diesem Stadium äußert sich die Verformung durch Schiebungen in der Grundfläche (0001), mit einer Drehung der Lamellen, in die der einzelne Kristall infolge der nicht elastischen Schiebungen zerfällt, um eine Achse, welche in der (0001) Fläche liegt und senkrecht zur Projektion der wirkenden Kraft auf die Schubfläche steht.

Wenn dieser Mechanismus nicht mehr weiter wirken kann (d. h. wenn der Winkel zwischen der Gleitfläche und der Richtung der Kraft klein wird), dann tritt bei einer weiteren Zunahme der Belastung eine neue Erscheinung ein — die Ausbildung der Einschnürung. Bei einer mehr und mehr zunehmenden Belastung findet die Verformung ausschließlich in dem durch die Einschnürung begrenzten Volumen statt. Die Beobachtung zeigt, daß in dem Augenblick, da die Einschnürung einsetzt, die Bildung eines Zwillings erfolgt.

Durch die Zwillingsbildung gelangt die Grundfläche wieder in eine für die Schiebung günstige Lage. Es tritt eine Nachdehnung ein. Wenn der Schubmechanismus erschöpft ist, wird das Probestück schließlich zerrissen.

Somit kann das Problem der Geometrie der plastischen Verformung, wie es vor dieser Arbeit sich darbot, folgendermaßen umschrieben werden: die plastische Verformung eines einzelnen Kristalls wird durch folgende Elemente charakterisiert: 1. Gleitflächen, 2. Gleitrichtungen, die in den Schubflächen liegen, 3. Drehungsachsen der ganzen Lamellen, 4. örtliche Krümmungen, 5. Größe der Schiebung, 6. Drehungswinkel der Lamellen, die sich bei der plastischen Verformung eines einzelnen Kristalls bilden, 7. Winkel der Biegung der ganzen Lamellen und 8. Ausbildung der Zwillinge.

Die Schubflächen, Schubrichtungen und die örtlichen Biegsungsachsen sind kristallographische Elemente. Die örtlichen Biegsungsachsen liegen in den Schubflächen, und zwar senkrecht zu der Schubrichtung.

1) E. Schmid u. G. Wassermann, Mitt. dtsh. Mat.-Prüf.-Anst. Sonderheft 10, 108. 1930.

Die Drehungsachsen sowie die Bieigungsachsen der ganzen Lamellen aber sind von den kristallographischen Richtungen unabhängig.

Es muß bemerkt werden, daß die örtlichen Krümmungen erstmals in der Arbeit von W. Burgers und P. Louwerse eingeführt wurden.

Wie oben betont wurde, enthält diese letztere Arbeit selbst Stellen (die Verwaschenheit der Textur, Verformungstextur, der Unterschied zwischen den Texturen der Verformung und der Rekristallisation), welche den Begriff lokaler Krümmungen fraglich machen können. Infolgedessen war es nötig, das Problem des Mechanismus der plastischen Verformung nochmals experimentell zu untersuchen.

Der Verfasser der vorliegenden Arbeit hat als Untersuchungsobjekt Steinsalz gewählt, welches eine Reihe von Vorteilen bietet. Erstens ist NaCl für die sichtbaren Strahlen durchsichtig, was eine optische Untersuchung des Mechanismus der plastischen Verformung ermöglicht. Zweitens ist in der Schubfläche $\{110\}$ nur eine einzige Schubrichtung von Typus $[110]$ vorhanden.

3. Berechnung des Asterismus für Steinsalzkristalle, welche der Verformung durch eine einfache Schiebung unterworfen werden.

In der physikalischen Literatur gibt es keine Beschreibung der Ableitung des von einer einfachen Schiebung bedingten Asterismus. Wir werden darum diese Frage eingehend besprechen, indem wir Regeln für die Konstruktion der stereographischen Projektionen der durch eine einfache Schiebung bewirkten Verformung angeben.

Wir nehmen einen Steinsalzkristall mit den Schubflächen $\{110\}$ und einer Schubrichtung vom Typus $[110]$.

Die Verformung durch eine einfache Schiebung ist in Fig. 2 dargestellt. Jede einfache Schiebung¹⁾ wird durch drei Elemente bestimmt: a) die Nullschubfläche, b) die Richtung der »Schiebung« und c) den Schubwinkel α . Für das Steinsalz ist die Nullschubfläche eine von den Flächen der nicht elastischen Schiebung²⁾, die Richtung der einfachen Schiebung fällt mit der Richtung der nicht elastischen Schiebung zusammen,

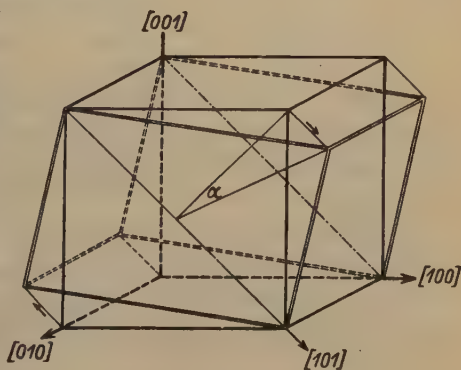


Fig. 2.

1) S. ausführlicher im Buche von N. P. Padurov, Die kristallochemische Analyse und die Methoden der geometrischen Kristallographie, S. 82, 1931 (Russisch).

2) Hier werden wir die Begriffe der einfachen Schiebung und der nicht elastischen Schiebung unterscheiden. Unter einer nicht elastischen Schiebung verstehen wir eine nicht elastische Verschiebung in der Schubrichtung des einen Teiles

und der Winkel α ist der Winkel zwischen der zur Nullschubfläche senkrechten Richtung und der infolge der Verformung durch einfache Schiebung veränderten Richtung derselben Senkrechten. Aus der Fig. 2 sieht man, daß infolge der Verformung durch die einfache Schiebung der Steinsalzkrystall eine monokline Symmetrie haben wird, die durch eine einzige Symmetrieachse 2. Ordnung (welche in der Nullschubfläche liegt) und durch eine zu ihr senkrechte Symmetrieffläche gekennzeichnet wird.

Die Konstruktion der stereographischen Projektionen des Steinsalzes, welches einer Verformung durch einfache Schiebung unterworfen ist, wird unter Berücksichtigung der folgenden Regeln gemacht.

a) Alle Punkte und alle Geraden, die in der Nullschubfläche liegen, ändern bei einer einfachen Schiebung ihre Lage nicht.

b) Der Flächengürtel (oder die Zone) bleibt auch nach der einfachen Schiebung ein Gürtel derselben Flächen.

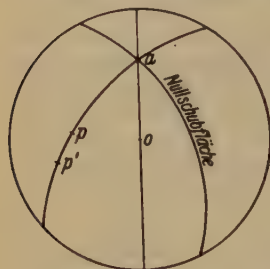


Fig. 3.

c) Wenn die Projektion irgendeiner Kante p ist (Fig. 3), so wird sie nach der einfachen Schiebung in den Punkt p' verschoben längs dem Bogen eines Großkreises, welcher durch den gegebenen Punkt p und die Projektion der Schubrichtung α geht.

Nehmen wir die stereographische Projektion der Normalen auf die Würfeläche¹⁾ und wählen in dieser Projektion nur die Punkte (031), (311), (321), (331) und ihre gleichwertigen, so entsprechen diese Punkte den äußersten Flecken in einer Laueaufnahme, welche so aufgenommen wurde, daß das Bündel der Röntgenstrahlen parallel zur Würfelachse gerichtet war.

Für die beiden Würfelrichtungen, welche nicht in der Nullschubfläche liegen, erhalten wir identische Projektionen.

Die Fig. 4 stellt die Projektion des Steinsalzes dar, in der Richtung einer Würfelachse, welche nicht in der Nullschubfläche liegt, für $\alpha = 6^\circ 30'$

des Kristalls relativ zu dem anderen, entlang den Schubflächen über eine unbestimmte und im allgemeinen nicht ganze Periodenzahl.

Unter einer einfachen Schiebung verstehen wir eine derartige Verformung, bei der alle Punkte des Kristalls (außer den Punkten, die in der Schubfläche liegen) sich parallel der Nullschubfläche und der Schubrichtung um die Größe $d \tan \alpha$ verschoben; dabei ist d der Abstand des gegebenen Punktes von der Nullschubfläche.

1) Aus der Arbeit: E. Schiebold und G. Sachs, Z. Krist. 63, 34. 1926.

(Pole vor der Verformung durch Punkte und nach der einfachen Schiebung durch Kreise dargestellt). Die stereographische Projektion in der Richtung der Würfelachse, welche in der Nullschubfläche liegt, unterscheidet sich, wie leicht einzusehen, scharf von der vorhergehenden Projektion.

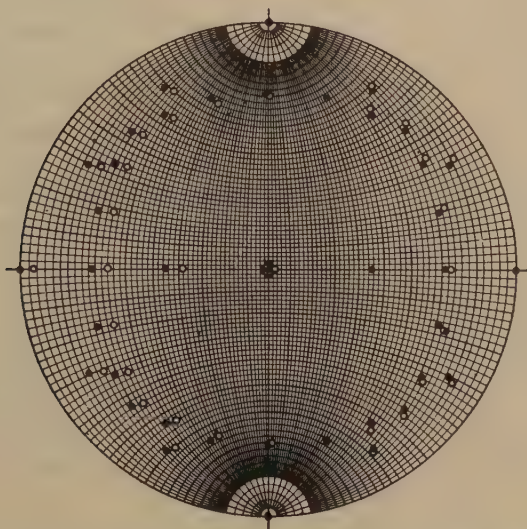


Fig. 4.

Falls der Winkel α eine stetige Reihe von Werten von 0° bis zu einem gewissen Maximalwert α annimmt, erhalten wir einen Asterismus, welcher bei der Projektion durch seine Asymmetrie gekennzeichnet wird. Diese Asymmetrie tritt in dem Falle hervor, da das Röntgenstrahlenbündel parallel einer Würfelachse läuft, die nicht in der Schubfläche liegt. Dann wird der Asterismus auf der einen Seite des Zentralflecks größer als auf der anderen sein. Dabei ergeben die Flecken (311) und ($\bar{3}11$) Streifen, während die Flecken ($\bar{3}\bar{3}1$) und ($3\bar{1}1$) unverändert bleiben (wenn die Nullschubfläche ($0\bar{1}1$) ist).

Wir erhalten ein anderes Resultat, wenn wir die Projektion nach einer Würfelachse wählen, welche in der Nullschubfläche liegt. Die Punkte (331) und ($\bar{3}\bar{3}1$) ändern ihre Form nicht. Die Punkte ($\bar{3}\bar{3}1$) und (331) ergeben einen maximalen Asterismus. Man kann den Asterismus berechnen, wenn er für die Flächen bekannt ist, deren Zonenachse eine Würfelachse ist, welche nicht in der Nullschubfläche liegt (Fig. 5).

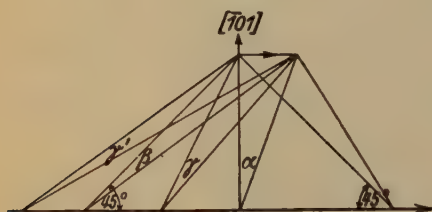
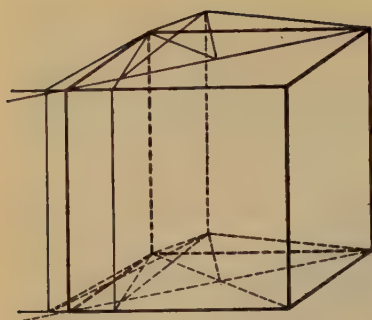


Fig. 5.

Für den Punkt (001) haben wir

$$\operatorname{ctg} \beta = \frac{2}{\operatorname{tg} \alpha} + 1.$$

Für den Punkt (031)

$$\operatorname{ctg} \gamma = \frac{1,123}{\sin 63^\circ \operatorname{tg} \alpha} + \operatorname{ctg} 63^\circ.$$

Für den Punkt (0\bar{3}1)

$$\operatorname{ctg} \gamma' = \frac{2,202}{\sin 27^\circ \operatorname{tg} \alpha} + \operatorname{ctg} 27^\circ.$$

In der Tabelle I sind die Zahlenwerte des Asterismus für einige Flächen bei verschiedenen Winkeln α angegeben.

Tabelle I.

Fläche	Asterismus		
0\bar{1}1	0	0	0
011	$\alpha = 60'$	$6^\circ 34'$	2°
001	$30'$	$3^\circ 8'$	1°
010	$30'$	$3^\circ 8'$	1°
031	$48'$	5°	$1^\circ 36'$
0\bar{3}1	$43'$	$1^\circ 18'$	$24'$

4. Berechnung des Asterismus für Steinsalzkristalle, welche einer Verformung durch Biegung unterworfen werden.



Fig. 6.

Es ist eine durch die Flächen $\{110\}$ begrenzte Steinsalzplatte gegeben, welche elastisch längs einem Zylinder verbogen ist und deren Dicke d ist (Fig. 6). Der Krümmungsradius ist gleich R . Wir wollen das zugehörige Asterismusbild berechnen.

Um dieses Problem zu lösen, werden wir die von S. Konobjewski und J. Mierer angewandte Methode benutzen¹⁾.

1) S. Konobjewski und J. Mierer, Z. Krist. 81, 69. 1932. Wir halten die Schlußfolgerungen dieser Arbeit für unrichtig: man kann eine nicht-elastisch verbogene Platte keineswegs als eine elastisch verbogene betrachten. S. Konobjewski und J. Mierer gingen in ihren Grundvorstellungen von der »Biegegleitung« aus. Die Vorstellung der Biegegleitung umfaßt aber keineswegs den ganzen Mechanismus der plastischen Verformung. In ihrer sehr umfangreichen Arbeit haben W. Burgers und P. Louwerse (siehe oben) den Begriff der örtlichen Krümmungen eingeführt, welcher in einer weniger klaren Form schon von Taylor und anderen ausgesprochen wurde.

Wir werden die Koordinatenachsen in der Platte so wählen, wie es in der Fig. 6 gezeigt ist, d. h. so, daß die Z -Achse mit der Biegungsachse zusammenfällt (senkrecht zur Zeichnungsfläche). Die (xz) -Ebene wird senkrecht zur $[110]$ -Richtung im Kristall liegen.

Betrachten wir eine gewisse Fläche mit den Indizes $(h_1 h_2 h_3)$ und deren Normale OA (Fig. 7). In derselben Richtung OA wird auch der Vektor $H = h_1 b'_1 + h_2 b'_2 + h_3 b'_3$ liegen, wo $b'_1 b'_2 b'_3$ die Einheitsvektoren des reziproken Gitters im verbogenen Kristall sind.

Wir bezeichnen die Komponenten des Vektors H durch H_x , H_y und H_z . Die Größenänderung dieser Komponenten innerhalb der Grenzen der Platte, deren Dicke d ist, wird

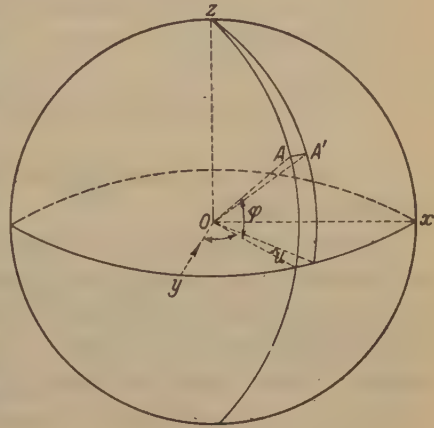


Fig. 7.

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_x &= -H_x \frac{d}{\mathfrak{R}} \\ \Delta H_y &= H_y \mu \frac{d}{\mathfrak{R}} \\ \Delta H_z &= H_z \mu \frac{d}{\mathfrak{R}} \end{aligned} \right\} (1)^1$$

sein.

Nach der Biegung nimmt der Vektor OA (Fig. 7) die Lage OA' ein (der Punkt A' wird dieselbe Breite haben, wie der Punkt A).

$$\left. \begin{aligned} \sin \varphi &= \frac{H_z}{\sqrt{H_x^2 + H_y^2 + H_z^2}} \\ \sin \psi &= \frac{H_x \cos u - H_y \sin u}{\sqrt{H_x^2 + H_y^2}} \\ \sin \theta &= \frac{H_y \cos u + H_x \sin u}{\sqrt{H_x^2 + H_y^2 + H_z^2}} \end{aligned} \right\} (2)$$

Aus den Beziehungen (1) und (2) bekommen wir die folgenden Formeln, welche den durch die Biegung bedingten Asterismus definieren.

1) Diese Formeln sind richtig unter der Bedingung, daß $\frac{d}{\mathfrak{R}}$ klein ist, d. h., daß d klein und \mathfrak{R} groß ist.

$$\left. \begin{aligned}
 \Delta \varphi &= \frac{d}{2\Re} (1 + \mu) \sin 2\varphi \sin^2 \psi \\
 \Delta \psi &= -\frac{\cos(\psi - u) \Delta u}{\cos \varphi} - \frac{d}{\Re} (1 + \mu) \sin \psi \cos(\psi - u) \\
 \Delta \theta &= \operatorname{tg} \theta \left[\frac{\cos(\varphi - u)}{\cos \varphi} \Delta u + \frac{d}{\Re} (1 + \mu) \sin \varphi \cos(\psi - u) + \right. \\
 &\quad \left. - \frac{d}{2\Re} (1 + \mu) \sin^2 \varphi \sin 2\psi \right].
 \end{aligned} \right\} (3)^1$$

Wir werden zwei Fälle für die Konstruktion der stereographischen Projektionen wählen.

1. Fall. Das Bündel der Röntgenstrahlen ist parallel der [100] Achse und senkrecht zur Biegungsachse gerichtet. Oder, in anderen Worten, die Projektionsfläche ist der Biegungsachse parallel.

Wir werden für diesen Fall den Asterismus für solche Punkte betrachten, welche durch die Bedingung $\varphi = 0$ definiert sind.

Dann haben wir: $\theta = 90 - \psi$ und $\Delta \theta = -\Delta \psi$.

Folglich ist

$$\Delta \theta = \frac{\sin(\theta + u)}{\sin \theta} \Delta u + \frac{d}{\Re} (1 + \mu) \cos \theta \sin(\theta + u). \quad (4)$$

Für die von uns gewählten Punkte wird auf der Laueaufnahme bei $\varphi = 0$ $\theta = 18^\circ 30'$ sein. Die Größe u ist in unserem Falls gering und kleiner als 1° .

Demgemäß nimmt die Formel (4) die Form

$$\Delta \theta_{\varphi=0} = \Delta u + \frac{d}{2\Re} (1 + \mu) \sin 2\theta = \Delta u + \frac{d}{2\Re} (1 + \mu) \sin 37^\circ \quad (5)$$

an.

2. Fall. Wir wollen jetzt den 2. Fall der Konstruktion einer Projektion betrachten, wenn die Projektionsachse mit der Biegungsachse zusammenfällt. Hier ist $\theta = \varphi$. Wir werden die Werte von ψ von der Achse [110] an zählen. Wir betrachten den Asterismus in der zum

1) In dem Ausdruck für $\Delta \psi$ hängt das erste Glied von der durch die Biegung und durch die Breite des Röntgenstrahlenbündels definierten Drehung ab; das zweite Glied hängt aber von Verformungen durch Kompression und durch Ausdehnung, welche bei der Biegung entstehen, ab. Die Änderung der stereographischen Projektionen, welche bei der Kompression oder Ausdehnung eines Kristalls entstehen, sind in dem Buche von N. N. Padurov »Kristallochemische Analyse und die Methoden der geometrischen Kristallographie« beschrieben (S. 78, 1931). Bei kleinen u gehen die Formeln (3) in die von S. Konobejewski und J. Mirer angegebenen über.

Radiusvektor senkrechten Richtung, d. h. den Teil des Asterismus, welcher durch $\Delta\psi$ bestimmt ist.

$$\Delta\psi = -\frac{\cos(\psi - u)}{\cos\psi} \Delta u - \frac{d}{\Re} (1 + \mu) \sin\psi \cos(\psi - u).$$

Für die Werte von ψ , welche nahe zu 0° , 90° , 180° usw. sind, wird

$$\Delta\psi = -\Delta u.$$

Ebenfalls auch für die Werte von ψ , welche nahe zu 45° , 225° usw. sind, wird

$$\Delta\psi = -\Delta u - \frac{d}{2\Re} (1 + \mu)$$

und für $\psi = 135^\circ$ und 315°

$$\Delta\psi = \Delta u + \frac{d}{2\Re} (1 + \mu).$$

Wir nehmen in allen Fällen an, daß Δu klein ist. Für alle anderen Fälle können wir annehmen, daß

$$\Delta\psi = -\Delta u - \frac{d}{2\Re} (1 + \mu) \sin 2\psi$$

ist.

Wenn wir jetzt den Einfluß der Verformung durch Biegung auf den durch eine einfache Schiebung bedingten Asterismus berücksichtigen, so erhalten wir ein Bild, welches eine Symmetrie 1. Ordnung aufweist, statt der Symmetrie 2. Ordnung, welche im Falle, daß nur eine einfache Schiebung wirkt, existieren würde. Dabei muß man berücksichtigen, daß für die Winkel $\psi = 0^\circ$ und $\psi = 180^\circ$ der Charakter der Reflexionsflächen infolge der Biegung verschieden sein wird. Sie werden nämlich, wenn sie bei $\psi = 0^\circ$ konvex sind, bei 180° konkav sein. Das bedeutet, daß man bei $\psi = 0^\circ$ den von der einfachen Schiebung bedingten Asterismus mit dem Asterismus, welcher bei der Biegung entsteht, summieren, bei $\psi = 180^\circ$ aber den letzteren von dem ersteren abziehen muß.

Um die Krümmung der Reflexionsflächen zu berücksichtigen, werden wir das Problem lösen, die Krümmung der Fläche ($h_1 h_2 h_3$) zu bestimmen, wenn die durch die Flächen von Typus {110} begrenzte Kristallplatte entlang einem Zylinder mit dem Radius \Re verbogen wird.

Wir nehmen der Einfachheit wegen an, daß die Biegung klein ist, und schließen die Wirkung der Restspannungen aus. Wir nehmen also an, daß wir es mit einer einfachen Drehung zu tun haben. Wir bezeichnen die Koordinaten irgendeines Punktes vor der Verformung durch $x' y' z'$ und nach derselben durch $x y z$.

Dann gilt:

$$\begin{aligned}x' &= x \\y' &= y + \frac{x^2}{2\Re} \\z' &= z.\end{aligned}$$

Die Gleichung für die Fläche $(h_1 h_2 h_3)$ hat nach der Verformung folgende Form:

$$h_1 x + h_2 \left(y + \frac{x^2}{2\Re} \right) + h_3 z = c.$$

Wir werden den Charakter der Flächen für folgende Indizes $(h_1 h_2 h_3)$ betrachten:

$$(0h_2 1), (0\bar{h}_2 1), (\bar{h}_1 0 1) \text{ und } (h_1 0 1).$$

Wir haben für die Flächen die entsprechenden Gleichungen

$$y + \frac{x^2}{2\Re} + \frac{z}{h_2} = c \quad (1) \qquad -h_1 x + h_3 z = c \quad (3)$$

$$y + \frac{x^2}{2\Re} - \frac{z}{h_2} = c \quad (2) \qquad h_1 x + h_3 z = c. \quad (4)$$

Die ersten zwei Gleichungen stellen Flächen 2. Ordnung und die Gleichungen (3) und (4) Ebenen dar (d. h. ihre Krümmung ist gleich Null). Wir betrachten die ersten zwei Flächen in ihrem Schnitt mit der xz -Ebene, d. h. wir setzen $y = 0$.

Dann bekommen wir die folgenden Ausdrücke

$$\frac{x^2}{2\Re} + \frac{z}{h_2} = c \qquad \frac{x^2}{2\Re} - \frac{z}{h_2} = c.$$

Der Schnitt der Flächen (1) und (2) mit der Ebene $y = 0$ ergibt gerade Linien. Da die betrachtete Platte von geringer Stärke ist, können wir annehmen, daß $c = 0$ ist. Wir bekommen

$$x^2 = -\frac{2\Re}{h_2} z \qquad x^2 = \frac{2\Re}{h_2} z,$$

d. h. die Krümmungen der Flächen (1) und (2) im Schnitt mit der Ebene $y = 0$ werden entgegengesetzt sein. Mit anderen Worten: wird das Bündel der Röntgenstrahlen, welche von den Flächen (1) und (2) gestreut werden, für die eine Fläche konvergent sein, so wird es für die andere divergent sein.

Für den Fall eines plastisch verformten Steinsalzkristalls wird die Trennebene der Flächen mit den entgegengesetzten Krümmungen eine Ebene des Typus $\{110\}$ sein, nach der die Schiebung stattgefunden hat.

5. Die experimentellen Daten.

a) Verfertigung der Probestücke.

Die ganze Untersuchung wurde mit Probestücken aus Steinsalz ausgeführt¹⁾.

Die Probestücke, welche zu untersuchen waren, wurden der Verformung durch Stauchen oder der Verformung durch Biegung in Wasser unterworfen. Das Stauchen wurde mit der Amslerschen Maschine ausgeführt und betrug 8—10% der ursprünglichen Größe, bei einer Belastung von $2 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$. In einigen Fällen ging die Belastung bis $4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ ²⁾.

Die Biegung des Steinsalzes wurde von Hand längs der Achsen [100] oder [110] ausgeführt, indem man das Steinsalz an eine Zylinderfläche (Glasröhren) mit einem Radius von 35—50 mm andrückte (Fig. 8).

Das Steinsalz kann unter Wasser leicht längs der Würfelachse, schwer nach den anderen Richtungen gebogen werden. Auf 10 Biegungsversuche nach [110]³⁾ erhielt man ungefähr 1—3 gute Resultate.

Man konnte das Steinsalz nur bei einer geringen, 0,1—0,3 mm nicht überschreitenden Stärke der Platten, nach einer Richtung verbiegen, die nahe zu [110] liegt. Die Biegung des Steinsalzes unter Wasser nach der Würfelachse bietet keine Schwierigkeiten, auch nicht für dickere Probestücke (bis 5 mm stark).

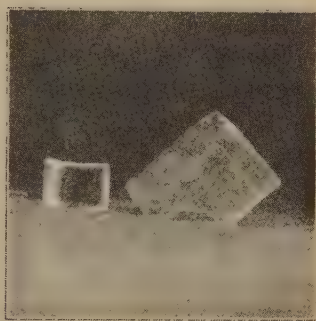


Fig. 8.

Bei der Kompression⁴⁾ (Fig. 9) kann entweder ein einziges Gleitflächensystem oder mehrere solche erscheinen (in der Fig. 11 sind ihrer zwei gezeichnet). Wir haben bei der Mehrzahl der von uns untersuchten

1) Das Steinsalz haben wir aus dem Museum des Berg-Instituts in Leningrad von Herrn W. Tchernych erhalten, wofür wir ihm hier unsern Dank aussprechen.

2) Die Verformung durch Kompression wurde in Prof. N. Dawidenkovs Laboratorium ausgeführt. Den Mitarbeitern dieses Laboratoriums J. Miroljubov, F. Witman und E. Schabaldin, die uns bei der Arbeit mit der Amslerschen Maschine behilflich waren, sprechen wir unseren Dank aus.

3) Es ist klar, daß man bei der beschriebenen Technik der Biegung eine genaue Übereinstimmung der Biegungsachse mit der Richtung [110] nicht fordern kann.

4) Die durch Kompression verformten Probestücke waren tonnenförmig.

Probestücke ein einziges Schubflächensystem¹⁾ erhalten, welches sich an den folgenden anschaulichen Merkmalen zu erkennen gibt. Auf den zwei entgegengesetzten Würfelflächen des verformten Probestückes konnte man eine Schraffierung sehen, die parallel zu der Würfelachse war (Fig. 10); in einigen Fällen konnte man auch auf den beiden anderen

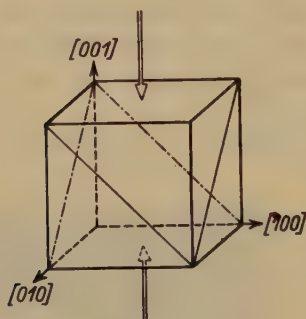


Fig. 9.

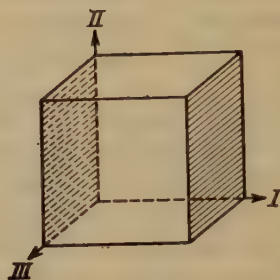


Fig. 10.

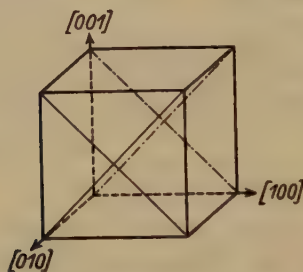


Fig. 11.

Würfelflächen eine weniger ausgeprägte, aber doch gut sichtbare zweite Schraffierung wahrnehmen, die aus zur kleineren Würfelachse parallelen Linien bestand. Aus dem Vorhandensein der ersten Schraffierung konnte man feststellen, nach welchem von den möglichen Flächensystemen von Typus $\{110\}$ die nicht elastische Schiebung stattgefunden hat. Hier können ein oder zwei Schubflächensysteme vorhanden sein (Fig. 11).

Aus dem Vorhandensein der zweiten Schraffierung konnte man schließen, daß die Schiebung nach einem einzigen Gleitflächensystem stattgefunden hat, oder jedenfalls, daß das eine Gleitflächensystem im Vergleich zum andern bedeutend überwiegt.

¹⁾ Dieses wurde später aus der Laueschen Röntgenaufnahme festgestellt.

b) Die röntgenographische Untersuchung der Probestücke.

Nachdem das Schubflächensystem der Probestücke, welche der Kompression unterworfen wurden, festgestellt war, wurden die 3 Richtungen der Würfelachsen I, II und III bestimmt (Fig. 10); nach diesen Richtungen wurde die röntgenographische Untersuchung gemäß der Laue'schen Methode vorgenommen. Die Richtungen I, II und III werden dadurch charakterisiert, daß I und II nicht in der Fläche liegen, in welcher die Schiebung stattgefunden hat, während III in dieser Fläche liegt. Aus dem mittleren Teil des Probestückes wurden senkrecht zu den Richtungen I, II und III dünne Platten abgespalten, deren Stärke ungefähr 1 mm betrug.

Aus den Probestücken, welche der Biegung unter Wasser nach der Würfelachse unterworfen waren, wurden ebenfalls Platten von derselben Stärke parallel oder senkrecht zur Biegungsachse abgespalten. Platten, die unter Wasser nach einer zu [110] nahen Richtung gebogen waren, wurden keinen weiteren Veränderungen ausgesetzt.

Die ganze röntgenographische Untersuchung wurde mit Hilfe der mit einer Wolframantikatode ausgestatteten Röhren der »Swjetlana«-Werke ausgeführt, bei einer Belastung von 5–6 mA und 60 kV Maximalspannung. Die Größe der Öffnungen, welche die Breite des Strahlenbündels bestimmte, betrug 0,5–0,7 mm. Der Abstand vom Brennpunkt der Röhre bis zum Probestück betrug 7–8 cm¹⁾. Der Abstand vom Probestück bis zum Photofilm betrug $22,4 \pm 0,5$ mm, $23,4 \pm 0,5$ mm und $27,2 \pm 0,5$ mm.

Es wurden röntgenographisch mehrere zehn Probestücke untersucht; die Gesamtzahl der Röntgenaufnahmen war größer als 200 (die letzte Reihenummer der Röntgenaufnahmen war 203)²⁾.

Um eine größere Klarheit der Laueaufnahmen zu erhalten, wurde die Intensität des auffallenden Bündels durch eine auf die äußere Seite der Kassette angekittete (runde oder rhombische) Bleiplatte vermindert. Die Stärke der Platte betrug 0,3–0,5 mm.

Da es in einigen Fällen nötig war, auf der Röntgenaufnahme eine gewisse Richtung zu fixieren, wurde an der Bleiplatte ein Bleipfeilchen befestigt; dasselbe, ebenso wie die Bleiplatte, sind auf allen unten angegebenen Röntgenaufnahmen wahrzunehmen.

Die Probestücke wurden an die ebene Blendenfläche (senkrecht zum Bündel der Röntgenstrahlen) mittels Ramsay-Kitt angekittet.

1) Die Exposition mit zwei Verstärkungsschirmen betrug bei den erwähnten Bedingungen 3–4 Stunden. Für die dünnen Probestücke, welche nach [110] gebogen waren, dauerte sie 5–7 Stunden.

2) Die photographischen Filme wurden in USSR verfertigt.

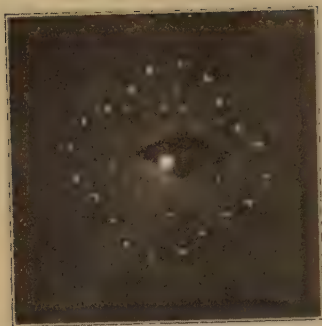


Fig. 12.



Fig. 13.

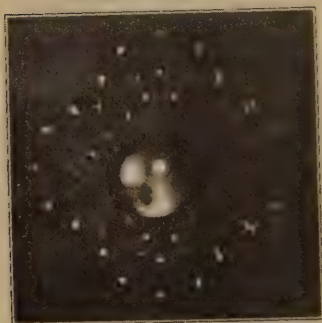


Fig. 14.



Fig. 15.

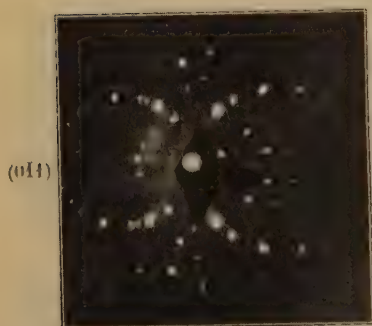


Fig. 17.

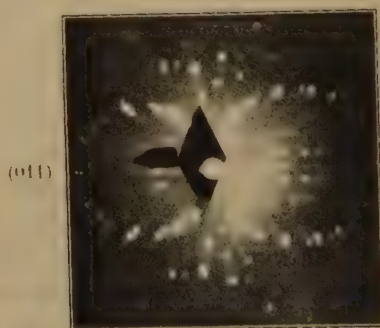


Fig. 18.



Fig. 19.



Fig. 21.

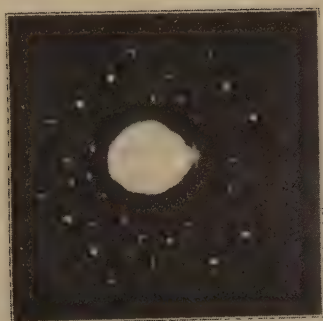


Fig. 22.



Fig. 23.



Fig. 24

c) Beschreibung der Röntgenaufnahmen und deren stereographischer Projektion.

Bekanntlich gibt ein unverformter Steinsalzkristall, falls das Bündel nach der Würfelachse gerichtet ist, eine Laueaufnahme, welche eine Symmetrie 4. Ordnung besitzt (Fig. 12). Dieselbe Symmetrie wird auch die stereographische Projektion besitzen, welche auf Grund dieser Laueaufnahme entworfen wird.

Im folgenden werden wir, wenn wir von einer stereographischen Projektion irgendeines Probestückes sprechen, darunter stets die zur Normalform zurückgeführte stereographische Projektion verstehen.

Es wird dies deshalb gemacht, weil die von uns gewählte Einstellung des Kristalls in bezug auf das Strahlenbündel die senkrechte Lage desselben relativ zu der Würfelfläche nicht garantiert. Darum werden wir auf den unten angegebenen Röntgenaufnahmen oft einen Fleck sehen, welcher der Würfelfläche entspricht, was nicht der Fall wäre, wenn das Bündel der Würfelachse parallel wäre.

Die röntgenographische Untersuchung in den Richtungen I oder II der durch Kompression oder Biegung unter Wasser nach der Würfelachse verformten Probestücke (Röntgenstrahl senkrecht zur Biegungsachse) ergibt identische Röntgenaufnahmen, die in der Fig. 13 dargestellt sind.

Diese Röntgenaufnahmen werden durch den sog. asymmetrischen Asterismus charakterisiert, d. h. die Flecken sind auf der einen Seite des Zentralflecks ausgedehnt, auf der anderen Seite dagegen haben sie normale Form. Der Charakter der ausgedehnten Flecken kann sehr verschieden sein; entweder besitzen die Flecken eine gleiche Schwärzung (Fig. 13), oder aber es besteht der ausgedehnte Fleck aus einzelnen Flecken, die mit einer schwachen »Brücke« verbunden sind (Fig. 14).

Großes Interesse bieten die Röntgenaufnahmen von dem in der Fig. 15 dargestellten Typus. Wir sehen hier auf der einen sowie auf der anderen Seite vom Zentralfleck ein System von scharfen Flecken. Aber auf der einen Seite vom Zentralfleck werden auf die scharfen Flecke kleine Schweifchen aufgelegt, die mehr oder weniger symmetrisch nach beiden Seiten zum Zentrum des scharfen Laueflecks liegen.

Es muß ebenfalls bemerkt werden, daß die Flecken (311) und ($\bar{3}11$) vergrößert sind, während die ihnen entsprechenden Flecken ($3\bar{1}1$) und ($\bar{3}\bar{1}1$) als Punkte erscheinen.

Auf der Röntgenaufnahme Fig. 15 ist es bemerkenswert, daß die Flecken (301) und ($\bar{3}01$) ebenfalls vergrößert sind.

Alle diese Röntgenaufnahmen besitzen eine Symmetrie 4. Ordnung.

Diese Erscheinung ist nicht zufällig, sondern mit dem Wesen der plastischen Verformung verbunden. Einige Probestücke wurden bis zehnmal bei verschiedenen Einstellungen in bezug auf das Strahlenbündel aufgenommen. So wurde z. B. das Probestück, welches die in Fig. 13 dargestellte Röntgenaufnahme ergeben hat, noch in den in Fig. 16 angegebenen Lagen aufgenommen (P die photographische Platte), wobei das Strahlenbündel mit der Würfelachse einen Winkel von ungefähr 25° bildete. Die entsprechenden Röntgenaufnahmen sind in den Fig. 17 und 18 dargestellt. Man kann sehen, daß die (011) Fläche durch einen scharfen Fleck dargestellt ist, während die zu ihr senkrechte Fläche $(01\bar{1})$ durch einen vergrößerten Fleck abgebildet ist.

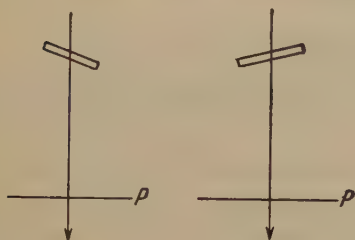


Fig. 16.

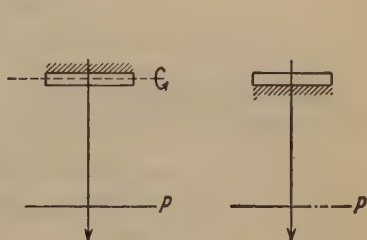


Fig. 20.

Wir wollen noch den folgenden Versuch beschreiben: Nehmen wir an, daß wir eine in Lage I oder II aus dem verformten Kristall abgespaltene Platte haben. Das Röntgenstrahlenbündel werden wir in der Richtung I oder II wählen. Wir werden dann eine von den in den Fig. 14 und 19 dargestellten Röntgenaufnahmen erhalten. Der Pfeil der Röntgenaufnahme möge die wagrechte Richtung anzeigen. Wir werden die Platte um die wagrechte Richtung drehen (s. Fig. 20) und eine 2. Röntgenaufnahme des Kristalls machen. Wir erhalten dann zwei identische Aufnahmen.

Dieses bedeutet, daß die Fläche, welche die Richtungen I und II enthält, eine Symmetrieffläche des verformten Kristalls ist.

Wir lassen zu, daß die Erniedrigung der Symmetrie, welche in den plastisch verformten Steinsalzprobestücken beobachtet wird, durch die oben beschriebene einfache Schiebung bedingt wird. Unsere Röntgenaufnahmen erlauben eine quantitative Prüfung dieser Annahme, weil man die Länge der Streifen oder der vergrößerten Flecken messen kann.

Die weiter unten angegebenen Tabellen II, III und IV ergeben eine ganz befriedigende Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen Daten.

Tabelle II.

Biegung unter Wasser nach der Würfelachse; Biegungsradius 49 mm.

Die Röntgenaufnahmen sind in den Fig. 13 und 15 dargestellt (senkrecht zur Biegungsachse).

$$\alpha = 1^{\circ}1'$$

Fläche	Beobachtet	Berechnet
110	2°	2°
031	1° 30'	1° 36'
031	30'	24'

Tabelle III.

Stauchungen 2 kg/mm².

Die Röntgenaufnahmen sind in den Fig. 17 und 18²) dargestellt (unter dem Winkel 25° zur I. oder II. Richtung).

$$\alpha = 45'$$

Fläche	Beobachtet	Berechnet
(011)	1° 30'	1° 30'
(010)	40'	45'
(031)	1° 0'	1° 12'
(031)	20'	19'

Tabelle IV.

Fig. 21 und 23. Stauchen 2 kg/mm²; Dimensionen vor der Verformung: Höhe 9,05 mm, Querschnitt 33,75 mm². Nach der Verformung: Höhe 8,25 mm.

Fig. 22. Stauchen 2 kg/mm²; Dimensionen vor der Verformung: Höhe 9,16 mm; Querschnitt 6 × 6 = 36 mm². Nach der Verformung: Höhe 8,47 mm.

Die Verformung durch eine einfache Schiebung fordert, daß die Richtung III eine Symmetrieachse 2. Ordnung wird. Einige von den Probestücken, welche in der Richtung III aufgenommen wurden, ergeben die geforderte Symmetrieordnung; die Mehrzahl aber zeigt eine Symmetrie 1. Ordnung (Fig. 21, 22 und 23). Die Ursache davon, wie bereits im Kapitel 4 gezeigt wurde, liegt darin, daß das Vorhandensein

1) Bei der Berechnung der Laueaufnahmen wurde angenommen, daß die einfachen Schiebungen nach beiden Seiten von der normalen Lage der Normalen zur Nullgleitfläche stattfinden können und der Größe nach gleich sind.

2) Außerdem sind noch Laueaufnahmen desselben Probestückes vorhanden, für die Fälle, wenn das Strahlenbündel nach der I. oder II. Richtung gerichtet ist.

einer Biegung, deren Achse mit der Richtung III zusammenfällt, die Symmetrieordnung der Röntgenaufnahme bis auf eins heruntersetzt.

Die Biegung der Lamellen, in die der Kristall zerfällt, ist aber ganz natürlich, weil die von uns ausgeübte Verformung durch Kompression unhomogen ist (was man auch nach der äußeren Form der verformten Probestücke schließen kann).

Die Röntgenaufnahmen der Probestücke, welche nach einer zu [110] nahen Richtung verbogen sind, ergeben Bilder (Fig. 24, der Pfeil zeigt die Richtung der Biegungsachse), in denen ein der Verformung durch einfache Schiebung eigener Asterismus vorhanden ist.

6. Spannungsmessung.

In der Literatur¹⁾ ist eine Reihe von Versuchen vorhanden, die bei der plastischen Verformung entstehenden Spannungen mit Hilfe des Asterismus zu messen. Sie scheinen uns aber nicht ganz richtig zu sein. In der Tat erscheint der Asterismus als Resultat der folgenden Faktoren: 1. Biegung durch eine nicht-elastische Schiebung, 2. elastische Biegung der Lamellen, in die der Kristall infolge der plastischen Verformung gespalten wird, 3. örtliche Krümmungen und 4. einfache Schiebung.

Der erste Faktor stellt die sichtbare Biegung dar und verursacht keine Spannungen. Die durch den zweiten und dritten Faktor bedingten Spannungen können nicht gemessen werden, weil die Grundelemente (Dicke und Krümmungsradius) dieser Verformungen nicht bekannt sind. Nur in dem Fall, wo der Asterismus ausschließlich durch den vierten Faktor bedingt ist, wird die Messung der Spannungen möglich. Für diesen Fall läßt sich nämlich die Spannungsgröße als Produkt des Winkels nach dem Schubmodul ausdrücken.

7. Besprechung der erhaltenen Resultate.

Es scheint uns, daß die von uns zum erstenmal erhaltenen Resultate über das Herabsetzen der Gittersymmetrie bei der plastischen Verformung in Zukunft eine nicht geringe Bedeutung haben werden. In der Tat gibt es im allgemeinen keine unverformten Kristalle. Jeder einzelne Kristall oder jedes Kristallhaufwerk besitzt einen gewissen Grad der plastischen Verformung. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß der Prozeß der plastischen Verformung mit der Verformung durch einfache »Schiebung« verbunden ist, welche die Symmetrieordnung des gegebenen Kristalls herabsetzt. So wird z. B. das kubische Steinsalz

1) B. Pines, Nachrichten der Metallindustrie. 1931 (Russisch).

monoklin. Wenn wir die Verformung durch eine einfache Schiebung von α -Eisen (bei welcher die Schubfläche eine Fläche von Typus $\{110\}$ und die Schubrichtung eine Richtung von Typus $[111]$ ist) betrachten, so erhalten wir eine triklin Symmetrie. Die Verwaschenheit der Debye-aufnahmen eines gestauchten Stoffes, welcher aus einem Kristallhaufwerk besteht, ist ein Ausdruck der Symmetrierniedrigung der verformten Kristalle. Im Lichte dieser Vorstellungen kann man auch die Verwaschenheit der Linien des Martensits und des Austenits im gehärteten Stahl verstehen. Von dem früher allgemein eingenommenen Standpunkt aus konnte man die Verwaschenheit der Martensitlinie (z. B. im Falle eines grobkörnigen Martensits) nicht begreifen. Es ist zweifellos, daß während des Härtungsprozesses der Stahl eine plastische Verformung erhält, welche durch die entstandenen thermischen Spannungen bedingt ist. Dabei findet in den Teilen, die an den Flächen, in denen die Schiebung stattgefunden hat, angrenzen, eine Reduktion der Symmetrie statt (das Gitter verändert sich vom kubischen auf ein weniger symmetrisches triklin, falls die Schubfläche die Fläche $\{110\}$ und die Schubrichtung $[111]$ ist).

Es ist klar, daß wir mit dem Versuche, den Atomen, aus denen wir den festen Körper aufgebaut haben, eine räumliche Anordnung zu geben, das Problem sehr vereinfacht haben. Jetzt steht uns die Arbeit bevor, die Schubflächen für alle festen Körper aufzufinden, welche für uns Interesse bieten.

8. Schlußfolgerungen.

1. Bei der plastischen Verformung wird in den Gebieten, die an die Flächen, in denen die Schiebung stattgefunden hat, angrenzen, eine Veränderung der Gittersymmetrie beobachtet. Für das Steinsalz ist die plastische Verformung mit der Ausbildung von Zwischenschichten von monokliner Symmetrie verbunden (eine Symmetrieachse zweiter Ordnung und die zu ihr senkrechte Symmetrieffläche).

2. Der Mechanismus der Veränderung der Gittersymmetrie besteht bei der plastischen Verformung aus einer einfachen Schiebung, die durch die Gleitfläche und die Gleitrichtung charakterisiert wird.

3. In den untersuchten Fällen (Stauchen des Steinsalzes um 8—10% und Biegung unter Wasser nach der Würfelachse mit einem Krümmungsdurchmesser von 70—100 mm) wird die obere Grenze des Schubwinkels α , welcher die einfache Schiebung kennzeichnet (α ist der Winkel zwischen der zu der Schubfläche senkrechten Richtung $[011]$

und der infolge der einfachen Schiebung veränderten Richtung), gleich 1° sein.

4. Der verformte Steinsalzkristall mit einem Gleitflächensystem muß als eine Folge von Schichten betrachtet werden, welche durch die Flächen, nach denen die Schiebung stattgefunden hat, begrenzt sind; in dieser Reihe werden Schichten von kubischer Symmetrie mit Zwischenschichten von monokliner Symmetrie mit verschiedenem Winkel α miteinander abwechseln. Diese Tatsache (verschiedene Größen des Winkels α) ergibt auf der Röntgenaufnahme einen Asterismus.

5. Der oben angedeutete Mechanismus der plastischen Verformung schließt keineswegs die durch die Arbeiten von Polanyi, Burgers u. a. sichergestellte Biegung aus.

Bei der vorliegenden Untersuchung war die Biegung der Lamellen, in die der verformte Kristall gespalten wurde, im ganzen, wie in den einzelnen Teilen dieser Lamellen, gering.

Physikalisch-Technisches Institut Leningrad. April 1932.

Eingegangen den 11. Juli 1932.

Röntgenuntersuchungen des Ammoniumbifluorids (NH_4HF_2).

Von

O. Hassel und N. Luzanski.

Bekanntlich unterscheidet sich das Ammoniumfluorid¹⁾ in bezug auf Kristallstruktur in sehr typischer Weise von den Fluoriden der Alkalimetalle, und es erscheint deshalb sehr erwünscht, eine Untersuchung des Kristallbaues auch des Ammoniumbifluorids auszuführen, um zu entscheiden, ob das Bauprinzip dieser Verbindung analog ist demjenigen der Bifluoride von Natrium und Kalium²⁾. Es muß allerdings zugegeben werden, daß die Bedingungen für eine exakte Kristallstrukturuntersuchung des Ammoniumbifluorids mittels Röntgenstrahlen insofern weniger günstig liegen, als schon die F -Kurve des F' einen sehr steilen Abfall bei ziemlich kleinen Abbeugungswinkeln zeigt, und daß diese Erscheinung im Falle des Ammoniumions in noch höherem Maße der Fall ist; ja, daß in Wirklichkeit die F -Kurve für das NH_4 -Ion als sehr unvollkommen bekannt anzusehen ist³⁾. Indem die Möglichkeit einer Aufklärung der Struktur des Ammoniumbifluorids uns jedoch besonders verlockend vorkam, haben wir trotzdem versucht, mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln möglichst weit mit unserer Untersuchung vorzudringen. Hierdurch ist ein ganz bedeutendes experimentelles Material über die Röntgeninterferenzen dieser Substanz gesammelt worden, welches, wie wir meinen, die Raumgruppe festgelegt hat; es gelang uns jedoch nicht, auf Grundlage der gefundenen Intensitäten eine überzeugende Lösung des Problems der Lagen der F - und N -Atome durchzuführen. Da wir jedoch in der nächsten Zeit voraussichtlich nicht Gelegenheit haben werden, die Untersuchung dieses Salzes fortzusetzen, wollen wir unsere bisherigen Erfahrungen hier kurz mitteilen.

1) W. Zachariasen, Z. physikal. Ch. 127, 248. 1927.

2) R. Bozorth, J. Am. chem. Soc. 45, 2478. 1923. F. Rinne, Hentschel und Leonhardt, Z. Krist. 58, 629. 1923. C. C. A. Andersen und O. Hassel, Z. physikal. Ch. 123, 151. 1926.

3) R. Wyckoff and A. H. Armstrong, Z. Krist. 72, 349 u. 437. L. Pauling and J. Sherman, Z. Krist. 82, 27. 1932 bringen keine Daten für das Ammonium.

Die neuesten kristallographischen Angaben bezüglich der Kristallform des Ammoniumbifluorids scheinen die von Gossner zu sein (zitiert bei P. Groth, Chemische Krystallographie, Bd. 1, S. 312, Leipzig 1906). Danach kristallisiert das Salz rhombisch mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0,9710:1:0,8626$. Die Dichte soll 1,503 betragen und die Doppelrechnung negativ sein, indem die Ebene der optischen Achsen $\{100\}$ ist; der Winkel $2E$ beträgt schätzungsweise $68^\circ 30'$. Die aus reiner Flußsäure erhaltenen Kristalle zeigen die Kombination $\{110\}$ und $\{001\}$, welche wegen des Achsenverhältnisses eine würfelfähnliche Gestalt ergibt; doch sind die Kristalle meistens tafelförmig nach (001) . Eine ältere Literaturangabe von Des Cloizeaux stammend lautet: »es scheint als ob dieses Salz dem quadratischen System angehört«; doch gibt er keine Winkelmessung an¹⁾. Nach Messungen von M. Marignac²⁾ ist der rhombische Prismenwinkel $91^\circ 50'$.

Die von uns dargestellten Kristalle wurden durch Einengen der flußsäurehaltigen (etwa 10%) wässrigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur erhalten³⁾, wodurch teilweise sehr schöne durchsichtige quadratische Tafeln gewonnen wurden, die jedoch bei größeren Kristallen angeätzte Basisebenen zeigten. Die Bestimmung des Ammoniakgehaltes und des Fluorgehaltes ergab gute Übereinstimmung mit den theoretischen Zahlen.

Die Bestimmung des Ammoniaks geschah durch Destillation mit Kalilauge und Titration des entwichenen Ammoniaks, die Fluorbestimmung wurde durch Fällung des Fluors als Calciumfluorid und titrimetrische Bestimmung des daraus gewonnenen SiF_4 durchgeführt. Eine optische Untersuchung dieser Kristalle durch Herrn Professor J. Schetelig ergab Übereinstimmung mit den Angaben bei Groth, nämlich negative Doppelbrechung und einen Winkel zwischen den optischen Achsen $2E$ in Luft $\sim 70^\circ$, 1. Bisektrix (des spitzen Winkels) geht lotrecht durch (001) .

Das Lauebild senkrecht zur Basisebene ergab rhombische Symmetrie, jedoch mit bedeutender Annäherung an ditetragonale Symmetrie.

1) M. des Cloizeaux, Nouv. rech. propr. optiques cryst. S. 522—523 in Mém. prés. par div. sav. à l'académie d. sciences de l'inst. imp. de France 18 (Sciences mathém. et physiques), (1867), Paris. Hoffmanns Lexikon der anorg. Verbindungen 1, Abt. 1, S. 215 (Joh. Ambr. Barth, Leipzig).

2) M. Marignac, Rech. formes crist. composition chim. divers sels. Ann. min. 15, 221, (5) 1859.

3) Vgl. Gmelin-Krauts Handbuch der anorg. Chem. 1, Abt. 2, S. 36. 1909. Fehlings, Neues Handwörterbuch der Chemie 1, 399. Rose, Pogg. Ann. 108, 19. 1859.

Die Indizierung dieses Diagrammes geschah unter Zuhilfenahme des aus Drehdiagrammen angenähert bekannten Achsenverhältnisses; das Ergebnis wird in der Tabelle I wiedergegeben. Das aus den Drehdiagrammen gewonnene Achsenverhältnis beträgt 0,977:1:0,444 (Tabelle II), welches mit dem oben angegebenen angenähert übereinstimmt, wenn die

Tabelle I.
Vermessung der Laueaufnahme $\perp c(001)$
50 kV, 4 mA, 3 Stunden, $R = 5 \text{ cm}^1$.

Indizes	Intensität	c in cm	$n\lambda$	n
451	m.	4,05	0,80	1 2 3
541	0			
431	schw.	5,45	1,2	1 2 3 4
341	0			
601	st.	4,3	0,88	1 2 3
061	st.	4,27		
801	m. +	2,97	0,57	1 2
441	s. st.	4,57	1,00	1 2 3 4
611	schw.	4,47	0,86	1 2 3
161	schw.	4,18		
621	schw.	4,02	0,81	1 2 3
261	schw.	4,02		
271	schw.	3,35	0,65	1 2
721	schw.	3,32		
731	st. +	3,12	0,58	1 2
371	st.	3,12		
821	m. +	3,09	0,50	1 2
281	m.			
751	st.	2,71	0,46	1
571	st.	2,72		
861	schw.	2,57	0,35	1
681	schw.	2,42		
7101	schw.	2,00	0,25	1

Anmerkung. Aus Tabelle I ergibt sich, daß Werte für λ_{\min} unter $0,25 \text{ \AA}$ nicht beobachtet wurden, woraus man schließen kann, daß die Zelle richtig bestimmt wurde. Die c -Achse wurde dabei gemäß

$$c \sim \frac{\lambda_{\min}}{2 \sin^2 \theta/2} \text{ nachgeprüft.}$$

1) n = Ordnungen der Reflexion, R = Abstand Kristall — photographische Platte, c = Abstand vom Primärfleck bis zum betreffenden Lauepunkt, $n\lambda$ wurde mit Hilfe der aus den Drehdiagrammen gefundenen Gitterdimensionen berechnet.

Tabelle II.

Drehdiagramm um [010].

Kameraradius 5,73 cm, $Mn-K_\alpha$ -Strahlung $\lambda = 2,099 \text{ \AA}$.

n	$2e$ in cm	$\cotg \mu$	$\cos \mu$	$J_{[010]}$ Durchschnittlich
1	1,53	0,267	0,256	
2	3,45	0,602	0,516	8,14 \AA

Drehdiagramm um [100].

 λ $Mn-K_\alpha = 2,099 \text{ \AA}$, $Fe-K_\alpha = 1,934 \text{ \AA}$.

Strahlung	n	$2e$ in cm	$\cotg \mu$	$\cos \mu$	$J_{[100]}$ in \AA
Mn	1	1,49	0,260	0,252	8,34
Fe	1	1,37	0,239	0,233	8,32
Fe	2	3,01	0,524	0,464	8,34

 $J_{[100]} = 8,33 \text{ \AA}$

Drehdiagramm um [001].

 λ $Cu-K_\alpha = 1,539 \text{ \AA}$.

n	$2e$ in cm	$\cotg \mu$	$\cos \mu$	$J_{[110]}$ in \AA
1	2,62	0,457	0,416	3,70

Drehdiagramm um [110].

 Mn -Strahlung $\lambda = 2,099 \text{ \AA}$.

n	$2e$ in cm	$\cotg \mu$	$\cos \mu$	$J_{[110]}$ in \AA
1	1,05	0,183	0,180	11,65
2	2,215	0,387	0,361	11,65
3	3,685	0,643	0,541	11,65

von Gossner angegebene c -Achse halbiert wird. Da wir die (001)-Fläche als einzige gut entwickelte größere Fläche aufgefunden haben, gelang es uns nur an dieser Fläche ein Bragg-Diagramm aufzunehmen und eine genauere Bestimmung der Röntgenperiode durchzuführen, nämlich $3,68 \text{ \AA}$ anstatt $3,70 \text{ \AA}$.

Die in der Basisebene liegenden Begrenzungslinien des Kristalles bilden zusammen einen nahezu rechtwinkligen Rhombus, um deren

Kanten [110] und $\bar{1}\bar{1}0$ identische Drehdiagramme gewonnen wurden mit einer Identitätsperiode von etwa $11,65 \text{ \AA}$, während die aufeinander senkrechten Diagonalen des Rhombus Perioden von etwa $8,33$ bzw. $8,14 \text{ \AA}$ zeigten. Die Kantenlängen des rechtwinkligen Elementarkörpers betragen also etwa $8,14$, $8,33$ und $3,68 \text{ \AA}$. Da die Dichte der Kristalle,

nach der Schwebemethode bestimmt, gleich 1,50 gefunden wurde, bekommt man für die Zahl der NH_4HF_2 in dieser Elementarzelle

$$n = \frac{8,44 \cdot 8,33 \cdot 3,68 \cdot 1,50}{57,05 \cdot 1,65} = 3,95 \sim 4.$$

Die Indizierung der Drehdiagramme wurde durch die angenäherte Gleichheit der beiden in der (001)-Ebene gelegenen Identitätsperioden außerordentlich erschwert; um eine sichere Indizierung dieser Diagramme zu ermöglichen, mußten einzelne Schichtlinien durch Röntgengoniometeraufnahmen aufgelöst werden. Solche Aufnahmen wurden durch Drehung um [001] (Äquator und erste Schichtlinie) und um [110] (Äquator), sowie endlich um [100] und [010] (Äquator) angefertigt¹⁾. Beim Indizieren unserer Röntgengoniometeraufnahmen haben wir nicht wie Gossner die kürzere Periode der Basisebene als a -Achse gewählt, sondern die längere. In den Tabellen III—VII ist diese Indizierung der betreffenden Goniometeraufnahmen zusammengestellt. Die Statistik der aufgefundenen Reflexe ergab vor allem, daß die Basis (001) in ungerader wie in gerader Ordnung auftritt, daß dagegen die Prismen ($hk0$) ausgelöscht sind, wenn $h+k$ eine ungerade Zahl darstellt. Die seitlichen Pinakoide ($h00$), ($0k0$) sind ebenfalls in ungerader Ordnung ausgelöscht. Die in den Diagrammen aufgefundenen Reflexe schließen sämtliche rhombische Raumgruppen außer C_{2v}^1 , V^1 , V^3 , V_h^1 , V_h^{13} aus. Sollen die gefundenen Auslöschungen jedoch als raumgruppenmäßig geforderte Auslöschungen aufgefaßt werden, so scheiden außerdem alle »1«-Gruppen (C_{2v}^1 , V_h^1 , V^1) aus, so daß schließlich nur noch die beiden Gruppen V^3 und V_h^{13} zu diskutieren bleiben. Nun beschränkt sich die Forderung der Gruppe V^3 lediglich auf die Auslöschung der beiden seitlichen Pinakoide ($h00$) und ($0k0$) in ungerader Ordnung; es sind in den Goniometeraufnahmen jedoch viele Reflexe ($hk0$) aufgefunden worden, wo $h+k$ eine gerade Zahl ist, während keine einzige Reflexion ($hk0$) mit $h+k$ ungerade aufgefunden werden konnte. Da diese letztere Auslöschung gerade für die Raumgruppe V_h^{13} charakteristisch ist, müssen wir konsequenterweise hier, ebenso wie bei der Diskussion der »1«-Gruppen, annehmen, daß diese Auslöschungen gesetzmäßig sind, so daß also die Gruppe V_h^{13} die tatsächliche Raumgruppe des NH_4HF_2 ist. Die Nachprüfung mittels des sehr empfindlichen Giebeschen Apparats ergab keine Andeutung von Piezoelektrizität.

1) Alle Röntgengoniometeraufnahmen sind stark exponiert.

Tabelle III.

Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [110] Äquator.

Exponiert 10 Stunden, Spannung = 35 kV, Stromstärke = 8 mA,

 $Cu-K_\alpha$ -Strahlung, Durchmesser der Kammer 60,6 mm. $\sin \vartheta/2 = 0,20797 \cdot \sqrt{0,19733 h^2 + 0,20652 k^2 + l^2}$.

ξ_{hkl} in mm	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$ gef.	$\sin \vartheta/2$ ber.	Indizes	η_{hkl} in mm zu- gleich in °	h/l	Intensität
12,7	12° 0,6'	0,208	0,208	(0 0 1)	110		s. st. ++
26,4	24° 57,6'	0,422	0,416	(0 0 2)	122,8		s. st. ++
59,7	56° 26,4'	0,833	0,832	(0 0 4)	155,2		s. s. schw.
				\div			
41,7	39° 26'	0,635	0,638	(1 1 3)	125,6	$\div 0,33$	m. ++
				\div			
45,1	42° 39'	0,678	0,678	(2 2 3)	117,7	$\div 0,67$	m.
				\div			
68,6	64° 51'	0,905	0,908	(5 5 3)	116	$\div 1,69$	s. s. schw.
				\div			
31,4	29° 42'	0,495	0,493	(2 2 2)	94,7	$\div 1,03$	m.
				$\div \div \div$			
36,8	34° 48'	0,571	0,568	(4 4 1)	20,3	3,82	s. st. ++
				\div			
58,0	54° 51'	0,818	0,818	(4 4 3)	112,2	$\div 1,36$	m. +
				\div			
36,6	34° 36'	0,568	0,568	(4 4 1)	63,7	$\div 4,13$	s. st. ++
				\div			
21,4	20° 13,8'	0,346	0,336	(2 2 1)	66,3	$\div 2,02$	s. st. ++
				\div			
15,7	14° 51'	0,256	0,246	(1 1 1)	80,2	$\div 1,01$	m. +
				\div			
16,9	15° 58,8'	0,275	0,264	(2 2 0)	23,1		s. st. ++
				\div			
50,5	47° 45'	0,740	0,739	(3 3 3)	113,2	$\div 1,01$	m. +
				\div			
27,4	25° 54,6'	0,437	0,436	(1 1 2)	106,2	$\div 0,50$	m. ++
				\div			
60,7	57° 24'	0,842	0,842	(1 1 4)	146,6	$\div 0,24$	m. +
				\div			
70,9	67° 2,4'	0,921	0,922	(3 3 4)	140	$\div 0,74$	m. +
				\div			
37,2	35° 10,2'	0,576	0,575	(3 3 2)	89	$\div 1,54$	m. ++
				\div			
44,4	41° 58,8'	0,669	0,673	(4 4 2)	87,88	$\div 2,03$	schw.
				$\div \div \div$			
28,5	26° 57'	0,453	0,448	(3 3 1)	6,0	2,86	s. schw.
				$\div \div \div$			
44,6	42° 10,2'	0,671	0,673	(4 4 2)	11,4	1,97	s. schw.
				$\div \div \div$			
58,2	55° 1,8'	0,819	0,818	(4 4 3)	12,2	1,29	s. schw.

1) Die quadratische Form des Gitters ist berechnet mit $c = 3,70 \text{ \AA}$.

Tabelle III (Fortsetzung).

ξ_{AM} in mm	$\theta/2$	$\sin \theta/2$ gef.	$\sin \theta/2$ ber.	Indizes	η_{AM} in mm zu- gleich in °	h/l	Intensität
71,5	67° 36'	0,925	0,922	$\frac{\div}{(3 \ 3 \ 4)}$	11,0	0,75	s. schw.
54,9	50° 57,6'	0,787	0,792	$\frac{\div}{(6 \ 6 \ 0)}$	59,0		s. schw.
54,6	51° 36'	0,784	0,792	$\frac{\div}{(6 \ 6 \ 0)}$	134,6		s. schw.
33,1	31° 18'	0,519	0,528	$\frac{\div}{(4 \ 4 \ 0)}$	39,4		st. +
74,7	70° 37,8'	0,943	0,954	$\frac{\div}{(8 \ 8 \ 0\beta)}$	115		s. schw.
24,70	23° 21'	0,396	0,396	$\frac{\div}{(3 \ 3 \ 0)}$	30,8		s. s. schw.
28,2	26° 39,6'	0,449	0,448	$\frac{\div}{(3 \ 3 \ 1)}$	132,5	2,87	schw. ÷
15,3	14° 28,2'	0,250	0,246	$\frac{\div}{(1 \ 1 \ 1)}$	115,5	0,99	m. +
21,4	20° 13,8'	0,346	0,336	$\frac{\div}{(2 \ 2 \ 1)}$	169,4	1,97	s. st. +
27,95	26° 25,2'	0,445	0,436	$\frac{\div}{(1 \ 1 \ 2)}$	141,5	0,49	st.
37,4	35° 21'	0,579	0,575	$\frac{\div}{(3 \ 3 \ 2)}$	176,4	1,48	m. +
53,9	50° 54'	0,777	0,781	$\frac{\div}{(5 \ 5 \ 2)}$	90,86	÷ 2,54	s. s. schw.
53,4	50° 30'	0,772	0,781	$\frac{\div}{(5 \ 5 \ 2)}$	168,2	2,31	s. schw.
50,5	47° 45'	0,740	0,739	$\frac{\div}{(3 \ 3 \ 3)}$	82	0,98	m. +
45,3	42° 50'	0,680	0,678	$\frac{\div}{(2 \ 2 \ 3)}$	33,65	÷ 0,62	m.
57,65	54° 30,6'	0,814	0,818	$\frac{\div}{(4 \ 4 \ 3)}$	82,3	1,27	m. ÷
70,9	67° 1,8'	0,921	0,922	$\frac{\div}{(3 \ 3 \ 4)}$	55,5	0,72	m.
59,9	56° 37,8'	0,835	0,842	$\frac{\div}{(1 \ 1 \ 4)}$	49,4	0,22	m. +
65,8	62° 12,6'	0,885	0,873	$\frac{\div}{(2 \ 2 \ 4)}$	17,5	÷ 0,52	s. schw.
27,95	26° 25,8'	0,445	0,448	$\frac{\div}{(3 \ 3 \ 1)}$	10,3	÷ 2,89	schw.
68,9	65° 8,4'	0,907	0,909	$\frac{\div}{(5 \ 5 \ 3)}$	29,1	1,64	s. s. schw.
53,5	50° 35'	0,773	0,781	$\frac{\div}{(5 \ 5 \ 2)}$	103,5	2,35	schw.
66,0	62° 24'	0,886	0,896	$\frac{\div}{(6 \ 6 \ 2)}$	95,5	2,73	m. + +
33,1	31° 18'	0,519	0,528	$\frac{\div}{(4 \ 4 \ 0)}$	155,0		s. st.
15,3	14° 28,2'	0,250	0,250	$\frac{\div}{(1 \ 1 \ 1)}$	52,1	÷ 0,97	m. +

Tabelle IV.

Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [100] Äquator.
Exponiert 10 Stunden, Cu-Str., 35 kV, 8 mA.

ξ_{0kl} in mm	$\theta/2$	$\sin \theta/2$ gef.	$\sin \theta/2$ ber.	Indizes	Intensität
14,24	13° 16,2'	0,230	0,228	(0 1 1)	m. ÷
28,93	27° 21'	0,459	0,456	(0 2 2)	schw.
45,93	43° 25,8'	0,687	0,684	(0 3 3)	schw. +
27,06	25° 35,4'	0,432	0,427	(0 1 2)	st.
17,46	16° 30,6'	0,284	0,281	(0 2 1)	s. st. ++
21,96	20° 45,6'	0,354	0,352	(0 3 1)	m. +
11,66	11° 1,2'	0,191	0,189	(0 2 0)	s. schw.
23,66	22° 22,2'	0,381	0,378	(0 4 0)	m. +
36,46	34° 28,2'	0,566	0,567	(0 6 0)	schw.
51,56	48° 43'	0,751	0,756	(0 8 0)	m.
12,66	11° 58,2'	0,208	0,208	(0 0 1)	s. st. ++
26,34	24° 54'	0,421	0,416	(0 0 2)	s. st. ++
59,46	56° 13,2'	0,831	0,832	(0 0 4)	s. s. schw.
32,01	30° 15,6'	0,504	0,503	(0 3 2)	schw.
36,16	34° 11,4'	0,562	0,562	(0 4 2)	st.
41,16	38° 55,2'	0,628	0,630	(0 5 2)	s. s. schw.
47,01	44° 27'	0,700	0,704	(0 6 2)	s. s. schw.
53,91	50° 58,2'	0,777	0,782	(0 7 2)	s. s. schw.
62,26	58° 52,2'	0,856	0,863	(0 8 2)	m. ÷
73,96	69° 55,8'	0,939	0,945	(0 9 2)	schw. +
27,06	25° 35,4'	0,432	0,432	(0 4 1)	schw.
32,66	30° 52,8'	0,513	0,516	(0 5 1)	schw.
39,06	36° 55,8'	0,601	0,604	(0 6 1)	st.
46,91	44° 21'	0,699	0,694	(0 7 1)	s. schw.
54,16	51° 12,6'	0,779	0,781	(0 8 1)	s. schw.
43,36	41°	0,656	0,652	(0 2 3)	schw. +
46,06	43° 33'	0,689	0,684	(0 3 3)	schw. +
49,66	46° 57'	0,731	0,730	(0 4 3)	schw. +
54,71	51° 43,8'	0,785	0,783	(0 5 3)	schw. +
60,86	57° 32,4'	0,844	0,843	(0 6 3)	schw. +
68,81	65° 3'	0,907	0,909	(0 7 3)	schw.
43,28	40° 49,2'	0,654	0,652	(0 2 3)	schw. +
69,91	66° 6'	0,914	0,914	(0 4 4)	m. ÷
65,16	61° 36,6'	0,880	0,879	(0 3 4)	s. schw.
62,06	58° 40,8'	0,854	0,853	(0 2 4)	s. schw.
60,46	57° 9,6'	0,840	0,837	(0 1 4)	schw.
74,66	70° 54'	0,945	0,945	(0 9 2)	schw. +

Tabelle V.

Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [010] Äquator.
Exponiert 6 Stunden, 40 kV, 8 mA, Cu-Str.

ξ_{h0l} in mm	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$ gef.	$\sin \vartheta/2$ ber.	Indizes	Intensität
22,87	21° 37,2'	0,368	0,370	(400)	m. +
35,17	33° 15'	0,548	0,554	(600)	m. ÷
49,57	46° 52,2'	0,730	0,739	(800)	m. +
12,97	12° 15,6'	0,212	0,208	(001)	s. st. ++
26,37	24° 55,8'	0,422	0,416	(002)	s. st. ++
59,32	56° 5,4'	0,830	0,832	(004)	s. s. schw.
17,42	16° 28,2'	0,284	0,278	(201)	s. st. ++
35,87	33° 54,6'	0,558	0,556	(402)	s. schw.
26,47	25° 1,8'	0,423	0,424	(401)	m. +
38,17	36° 5,4'	0,589	0,592	(601)	m. +
60,37	57° 4,8'	0,839	0,846	(802)	m.
52,17	49° 19,8'	0,759	0,768	(801)	schw.
28,95	27° 22,2'	0,460	0,455	(202)	m.
27,07	25° 35,4'	0,432	0,426	(102)	s. s. schw.
49,17	46° 29,4'	0,725	0,725	(403)	m.
61,95	58° 34,2'	0,853	0,852	(204)	schw.
69,47	65° 41,4'	0,911	0,910	(404)	schw.

Tabelle VI.

Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [001] Äquator.

ξ_{hko} in mm	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$ gef.	$\sin \vartheta/2$ ber.	Indizes	η_{hko} in mm zu- gleich in °	h/k	Intensität
30,65	28° 59'	0,485	0,482	$\frac{\div}{(1\ 5\ 0)}$	4,7	÷0,19	st. +
24,85	23° 30'	0,399	0,396	$\frac{\div}{(3\ 3\ 0)}$	65,2	÷0,99	s. s. schw.
26,50	23° 3,6'	0,424	0,420	$\frac{\div}{(2\ 4\ 0)}$	45,5	÷0,50	st. ++
44,35	41° 55,8'	0,668	0,672	$\frac{\div}{(6\ 4\ 0)}$	58,5	÷1,57	st. ÷
34,65	32° 45'	0,541	0,542	$\frac{\div}{(5\ 3\ 0)}$	70,5	÷1,74	s. schw.
48,05	45° 25,8'	0,712	0,717	$\frac{\div}{(3\ 7\ 0)}$	21,5	÷0,45	st.
45,0	42° 33'	0,676	0,677	$\frac{\div}{(4\ 6\ 0)}$	35,1	÷0,69	st.
56,25	53° 10,8'	0,801	0,807	$\frac{\div}{(5\ 7\ 0)}$	26,0	÷0,75	m. ++
38,25	33° 9,6'	0,547	0,542	$\frac{\div}{(6\ 2\ 0)}$	9,8	3,07	st.

Tabelle VI (Fortsetzung).

ξ_{hko} in mm	$\theta/2$	$\sin \theta/2$ gef.	$\sin \theta/2$ ber.	Indizes	η_{hko} in mm zu- gleich in °	h/k	Intensität
29,70	28° 4,8'	0,471	0,472	\div (5 1 0)	94,7	$\div 4,99$	st.
18,80	17° 46,2'	0,305	0,298	\div (1 3 0)	45,1	$\div 0,33$	st. ++
47,45	44° 51,6'	0,705	0,706	(7 3 0)	23,75	2,38	st.
56,05	53°	0,799	0,801	(7 5 0)	44,4	1,58	st. \div
35,15	33° 13,8'	0,548	0,548	\div (3 5 0)	41,6	$\div 0,61$	s. schw.
17,05	16° 7,2'	0,278	0,264	(2 2 0)	15,2	1,19	st.
25,95	24° 32,4'	0,415	0,415	\div (4 2 0)	82,7	$\div 1,98$	st. ++
63,55	60° 5,4'	0,867	0,879	\div (9 3 0)	55,4	$\div 3,2$	m. +
38,80	36° 40,8'	0,597	0,596	\div (2 6 0)	25,8	$\div 0,34$	m. ++
18,55 ¹⁾	17° 32,4'	0,301	0,293	\div (3 1 0)	98,5	$\div 2,90$	st. ++
42,85	40° 30,6'	0,650	0,654	(7 1 0)			s. s. schw.
72,75	68° 46,8'	0,932	0,938	(6 8 0)			s. schw.
23,05	21° 47,4'	0,371	0,370	(4 0 0)			st.
35,56	33° 37,2'	0,554	0,554	(6 0 0)			m.
50,45	47° 42'	0,740	0,736	(8 0 0)			st.
70,05	66° 13,8'	0,915	0,920	(10 0 0)			s. schw.
12,20	11° 31,8'	0,200	0,189	(0 2 0)			s. schw.
23,75	22° 27'	0,382	0,380	(0 4 0)			st.
36,35	34° 22,2'	0,565	0,567	(0 6 0)			m. \div
52,30	49° 27'	0,760	0,756	(0 8 0)			st.
33,70	31° 51,6'	0,528	0,529	(4 4 0)			st. \div
54,80	51° 48,6'	0,786	0,792	(6 6 0)			m. +
60,55	57° 15'	0,841	0,840	(4 8 0)			schw.
66,95	63° 18'	0,893	0,895	(3 9 0)			m. \div
59,55	56° 18'	0,832	0,837	(9 1 0)			s. s. schw.
75,55	71° 25,8'	0,948	0,956	(9 5 0)			schw.
78,65	74° 21,6'	0,963	0,968	(5 9 0)			schw. +
71,85	67° 55,8'	0,927	0,932	(8 6 0)			s. schw.
69,85	66° 3,2'	0,915	0,921	(11 1 0 β)			s. schw.
74,65	70° 34,8'	0,943	0,954	(8 8 0 β)			schw.

1) Die Indizierung der übrigen Punkte wurde auf Grund der Kurvenscharen und \sin -Werte (ξ_{hkl}) vorgenommen. ξ bezeichnet die Ordinaten und η die Abszissen im rechtwinkligen System: Mittellinie-Nulllinie. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte durch getrennte Vermessung der Filmabstände ξ_{hkl} (zwischen dem Interferenzflecken (hkl) und der Mittellinie) und η_{hkl} (zwischen dem Interferenzflecken und der Nulllinie).

Tabelle VII.

Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme um [001],

1. Schichtlinie,

$$\cos \vartheta = \cos \alpha \sin \mu; \mu = 65^\circ 25\frac{1}{4}'.$$

ξ_{hkl} in mm	α	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$ gef.	$\sin \vartheta/2$ ber.	Indizes	Intensität
5,86	11° 11'	13° 26'	0,232	0,228	(0 1 1)	st. ÷
12,01	22° 55'	16° 33½'	0,285	0,278	(2 0 1)	s. st.
8,29	15° 49'	14° 29'	0,250	0,246	(1 1 1)	m.
12,76	24° 21'	17° 2'	0,293	0,294	(2 1 1)	st. +
12,86	24° 32½'	17° 5½'	0,294	0,296	(1 2 1)	st. +
19,21	36° 40'	21° 35'	0,368	0,364	(1 3 1)	st. +
31,86	60° 48'	31° 50'	0,527	0,525	(1 5 1)	st. ÷
25,11	47° 55'	26° 13½'	0,442	0,441	(1 4 1)	s. s. schw.
38,74	73° 56'	37° 42'	0,612	0,611	(1 6 1)	schw.
17,11	32° 39'	20° 1'	0,342	0,336	(2 2 1)	st. +
					÷	
18,61	35° 31'	21° 8'	0,360	0,360	(3 1 1)	s. st.
21,86	41° 43'	23° 37½'	0,401	0,397	(2 3 1)	schw.
27,36	52° 13'	28° 4'	0,471	0,469	(2 4 1)	s. s. schw.
33,66	64° 14'	33° 21½'	0,550	0,548	(2 5 1)	s. schw.
40,31	76° 56'	39° 4'	0,630	0,632	(2 6 1)	schw.
47,81	91° 15'	45° 34'	0,714	0,718	(2 7 1)	schw.
56,36	107° 33½'	52° 58'	0,798	0,806	(2 8 1)	m. +
12,41	23° 41'	16° 48'	0,289	0,281	(0 2 1)	s. st. +
18,21	34° 24'	20° 41'	0,353	0,352	(0 3 1)	s. st.
24,61	46° 58'	25° 49'	0,436	0,432	(0 4 1)	m.
31,1	59° 21'	31° 11'	0,518	0,516	(0 5 1)	schw.
38,21	72° 55'	37° 15'	0,605	0,604	(0 6 1)	st.
					÷	
31,91	60° 54'	31° 52½'	0,528	0,525	(1 5 1)	st. ÷
					÷	
19,21	36° 39½'	21° 35'	0,368	0,364	(1 3 1)	st. +
21,66	41° 20½'	23° 28'	0,398	0,395	(3 2 1)	m. +
18,86	35° 59½'	21° 19'	0,363	0,359	(3 1 1)	s. st. +
25,86	49° 21'	26° 50'	0,451	0,448	(3 3 1)	s. s. schw.
31,01	59° 10,8'	31° 7'	0,517	0,513	(3 4 1)	s. s. schw.
36,71	70° 3,6'	35° 58'	0,587	0,586	(3 5 1)	s. schw.
43,11	82° 16,2'	41° 29'	0,662	0,665	(3 6 1)	s. schw.
50,61	96° 35,4'	48° 0'	0,743	0,747	(3 7 1)	m. +
					÷	
13,61	25° 58,2'	17° 35'	0,302	0,294	(2 1 1)	st. +
					÷	
8,36	15° 57'	14° 31'	0,251	0,246	(1 1 1)	m.
					÷	
24,61	46° 58,2'	25° 49'	0,436	0,434	(4 1 1)	s. s. schw.

Tabelle VII (Fortsetzung).

ξ_{hkl} in mm	α	$\theta/2$	$\sin \theta/2$ gef.	$\sin \theta/2$ ber.	Indizes	Intensität
31,11	59° 22,2'	31° 12'	0,518	0,515	$\frac{\div}{(5 \ 1 \ 1)}$	m. ++
37,71	71° 57,6'	36° 49'	0,599	0,600	$\frac{\div}{(6 \ 1 \ 1)}$	m. ÷
44,86	85° 36,6'	43°	0,682	0,686	$\frac{\div}{(7 \ 1 \ 1)}$	s. s. schw.
23,86	45° 32,4'	25° 13'	0,426	0,424	(4 0 1)	st.
37,01	70° 37,8'	36° 13,5'	0,591	0,592	(6 0 1)	st.
35,31	67° 23,4'	34° 46'	0,570	0,568	(4 4 1)	st. +
30,71	58° 51'	30° 58,1'	0,515	0,510	(4 3 1)	m. +
27,11	51° 44,4'	27° 51,8'	0,467	0,464	(4 2 1)	m. ÷
40,41	77° 7,2'	39° 9'	0,631	0,635	(4 5 1)	schw. +
32,81	62° 37,2'	32° 38'	0,540	0,541	(5 2 1)	m. +
46,61	88° 57'	44° 31'	0,701	0,705	(7 2 1)	s. schw.
49,41	94° 18'	46° 57'	0,731	0,736	(7 3 1)	m. +
					(5 4 1)	fehlt
59,21	113°	55° 24½'	0,823	0,833	(5 7 1)	m.
58,61	111° 51'	54° 53½'	0,818	0,828	(7 5 1)	m.
52,41	100° 1,2'	49° 33'	0,761	0,768	(8 0 1)	schw.
39,61	75° 36'	38° 28'	0,622	0,622	(6 2 1)	s. schw.
51,64	98° 33'	48° 53'	0,753	0,760	(5 6 1)	s. schw.
54,41	103° 51'	51° 17'	0,780	0,786	(4 7 1)	s. s. schw.
					(7 4 1)	fehlt
42,91	81° 54'	41° 19'	0,660	0,656	(6 3 1)	s. schw.
46,21	88° 12'	44° 11'	0,697	0,702	(6 4 1)	s. s. schw.
51,01	97° 21'	48° 20½'	0,747	0,757	(6 5 1)	s. s. schw.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität. Juni 1932.

Eingegangen den 11. Juli 1932.

Zwillingsbau amethystartiger Quarze mit Rücksicht auf ihre Entstehungstemperatur.

Von

O. Mügge in Göttingen.

(Mit 14 Textfiguren u. 11 Bildern.)

Schweizer- und Brasilianergrenzen. — Bergkristalle mit enantiomorphen Anwachsschichten. St. Gotthardt. Zweierlei Brasilianergrenzen. Hot Springs. Hirschberg i. Schles. Trapezoeder- und Parallelogrammflächen an der Brasilianergrenze. Striegau. — Eigentliche Amethyste. Heimbach, Nahetal. Ilfeld a. H., Zwickau. Schweiz. Ural. Südamerika. Eskifjord. Zinnwald i. B.

Quarze, die (außer nach dem Schweizer Gesetz) auch nach dem sog. Brasilianer verwachsen sind, also enantiomorphe Teile in Parallelstellung enthalten¹⁾ oder auch in Zwillingsstellung nach dem Schweizer Gesetz²⁾ sind zwar viel häufiger als gewöhnlich angenommen wird, namentlich sind solche Teile auch nahe dem aufgewachsenen Ende alpiner Bergkristalle nicht selten, hier sollen aber namentlich solche besprochen werden, in denen das Mengenverhältnis von rechten und linken Teilen sich nicht größenordnungsmäßig von der Gleichheit entfernt. Einen solchen Bau haben nun anscheinend auch die sog. gemeinen, meist etwas trüben Quarze von Gängen geschwefelter Erze, die Neubildungen in den Klüften mancher Eruptivgesteine und in manchen Sedimenten. Diese bedürfen aber einer besonderen Untersuchung; Flußsäure frißt sich meist viel schneller und unregelmäßiger ein als in klare Kristalle, vermutlich weil sie um die trübenden Teilchen zahllose Fehlstellen enthalten, die eine viel unregelmäßigere Form der Ätzfiguren nach sich ziehen, so daß die Erkennung der Grenze verschiedenartiger Ätzfelder sehr erschwert wird. Dazu kommt, daß die Grenzflächen der Anwachszone, die der bevorzugte Sitz der Trübungen sind, sich neben den sonstigen Grenzflächen, die von der regelmäßigen Verwachsung herrühren, als Gräben, Rillen³⁾ usw. auf den

1) D. h. derart, daß die positiven Rhomboeder der rechten Teile mit den positiven der linken parallel sind.

2) D. h. derart, daß die positiven Rhomboeder der rechten Teile mit den negativen der linken parallel sind.

3) Vgl. Börner, N. Jb. Min. 7, 539. 1891.

geätzten Flächen und als feine Röhren, scheinbare Fasern, Federn u. ä. auch im Innern bemerklich machen.

Die entgegengesetzt drehenden Teile grenzen sich bekanntlich in den eigentlichen Amethysten vorwiegend längs den Flächen von $(10\bar{1}1)$ voneinander ab; sie bilden Anwachsschichten, wie daraus hervorgeht, daß sie sich nicht durchkreuzen, sondern kastenartig ineinander geschachtelt sind. Wenn sie gleichzeitig Teile in Zwillingsstellung nach dem Schweizer Gesetz enthalten, pflegen nun, wie gezeigt werden wird, die Anwachsschichten auch in diesen wesentlich deren Flächen $(10\bar{1}1)$, also $(10\bar{1}1)$ zu folgen, d. h. ihre Grenzen erscheinen in jenen Flächenteilen $(10\bar{1}1)$, die mit $(01\bar{1}1)$ zusammenfallen, nicht als Fortsetzung der in $(10\bar{1}1)$ gelegenen parallel den Kanten 4 und 5 in der schematischen Figur 1, sondern parallel den Spuren von $(10\bar{1}1)$, die den Kanten 1, 2 und 3 parallel sind.

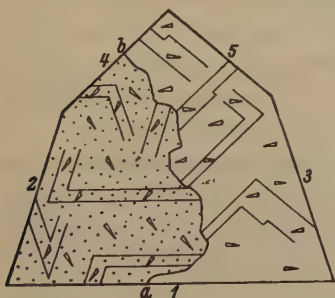


Fig. 1.

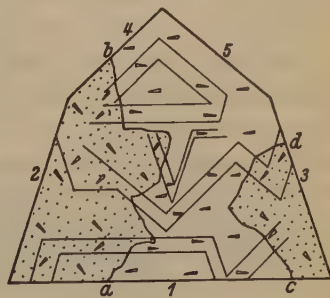


Fig. 2.

Fig. 1. Schematischer Umriß einer Fläche des positiven Grundrhomboeders $(10\bar{1}1)$ mit den Kombinationskanten 1, 2 und 3 zu den Flächen des negativen Rhomboeders $(01\bar{1}1)$ und den Kanten 4 und 5 zu den beiden andern Flächen des positiven Rhomboeders $(10\bar{1}1)$. Unregelmäßige Schweizergrenze $a b$. Der Teil links derselben (punktiert) gehört zu einer Fläche des negativen Rhomboeders in Zwillingsstellung. Rechts der Grenze verlaufen die Spuren der enantiomorphen Anwachsschichten i. a. parallel den Seiten 4 und 5; im punktierten Teil links der Schweizergrenze i. a. nach den Seiten 1, 2 und 3. Die Gebiete von rechtem und linkem Quarz sind in der Fig. durch die Orientierung der Ätzfiguren (mit HF) unterschieden. Ist die Schweizergrenze $a b$ gleichzeitig mit den Anwachsschichten entstanden, der Quarz also unter 573° , so überquert sie i. a. nicht die Anwachsschichten.

Fig. 2. Wie in Fig. 1. Die Schweizergrenzen sind $a b$ und $c d$; die enantiomorphen Anwachsschichten verlaufen unabhängig von ihnen, können sie beliebig überqueren, wenn die Schweizergrenzen durch Umwandlung bewirkt sind.

Aber das gilt nur unter der Voraussetzung, daß die Zwillingsbildung nach dem Schweizer Gesetz schon während

des Wachsens erfolgte, der Quarz also als trigonaler wuchs. Wenn dagegen der Quarz als hexagonaler entstand, und zwar als Parallelverwachsung von rechtem und linkem (also als hexagonaler brasilianischer Zwilling), konnten die bei einer späteren Umwandlung entstehenden Schweizergrenzen ganz beliebig zu den Grenzen der rechten und linken Anwachsschichten verlaufen¹⁾, wie es schematisch Fig. 2 andeutet. Die Schweizergrenzen können dann also die Grenzen der rechten und linken Anwachsschichten (»Brasilianergrenzen«) überqueren. Letzteres wäre also z. B. zu erwarten bei den pyrogenen Quarzen der Granite, Quarzporphyre, wenn sie aus Anwachsschichten von rechten und linken (enantiomorphen) Teilen sich aufgebaut hätten, bei einer Temperatur $t > 573^\circ$.

An dem Absetzen der meist scharf geradlinigen »Brasilianergrenzen« an den meist unregelmäßigen »Schweizergrenzen« hat man also ein Kennzeichen für die Bildung solcher Quarze unterhalb 573° , das namentlich dann zur Anwendung kommen wird, wenn Trapez- und Parallelogrammflächen und charakteristische Änderungen der Oberflächenzeichnung an den Schweizergrenzen fehlen.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß Anwachsschichten auch anderen Flächen als $(10\bar{1}1)$ folgen, sie sind z. B. nach $(01\bar{1}1)$ öfter beobachtet; indessen zeigten schon die Erfahrungen an den Kristallen von Schemnitz²⁾, daß, wenn auch nur kleine Flächen der Lage $(01\bar{1}1)$ neben weit vorherrschenden $(10\bar{1}1)$ auftraten, in dem $(01\bar{1}1)$ fast stets Teile in Zwillingstellung nach $(10\bar{1}0)$, also Teile von $(10\bar{1}1)$, steckten, die also gewissermaßen »induzierend« auf die Entstehung von Flächen der Art $(01\bar{1}1)$ gewirkt zu haben schienen³⁾.

Nach den bekannten Entwicklungen von Kossel und von Stransky könnte man heute etwa sagen: die Anlage einer Kristallfläche $(01\bar{1}1)$ im Niveau einer anliegenden Fläche $(10\bar{1}1)$ wurde dadurch erleichtert, daß der Energieaufwand, dessen es zur Fortführung der Fläche $(10\bar{1}1)$ als $(01\bar{1}1)$ bedurfte, kleiner war als zur Anlage einer Fläche $(01\bar{1}1)$ an anderen Stellen des Kristalls, wo solcher Anschluß an eine Fläche $(10\bar{1}1)$ fehlte.

1) von denen zu erwarten ist, daß sie allen 6 Flächen der jetzt hexagonalen Pyramide gleichmäßig folgen.

2) O. M. l. c. 1921, S. 613.

3) Der Ausdruck »induzierend« (besser vielleicht zu ersetzen durch »anregend«) ist, wie ich aus Hintze I, 1333 ersehe, schon von Websky in einem ähnlichen Sinne wie hier gebraucht worden.

Bergkristallartige Quarze mit enantiomorphen Anwachsschichten.

St. Gotthard (mit Einschluß von Rutilnadeln).

Säulenförmig nach $(10\bar{1}0)$, großes $(10\bar{1}1)$, kleines $(01\bar{1}1)$, mit deutlichen natürlichen Schweizergrenzen auf $(10\bar{1}1)$ und $(01\bar{1}1)$, nur eben angedeuteten auf $(10\bar{1}0)$. Auf $(10\bar{1}0)$ sind feine Linien nach der Spur der seitlich liegenden Flächen von $(10\bar{1}1)$ sichtbar, ob solche auch nach der dritten Fläche von $(10\bar{1}1)$ vorhanden sind, ist wegen der starken Horizontalstreifung hier (wie auch in den folgenden Vorkommen) nicht zu erkennen. Auf $(10\bar{1}1)$ verlaufen zahlreiche, anscheinend etwas erhabene, jedenfalls selbständig, aber (auch am selben Strich) unter wechselndem Winkel reflektierende »Striche« parallel den Kanten 4 u. 5 der Fig. 1 u. 2. Sie durchkreuzen sich nicht, bilden vielmehr Haken und

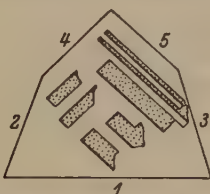


Fig. 3. Bergkristall vom St. Gotthardt. »Striche« (stark ausgezogen) und anliegende (punktierter) Felder von zum Hauptteil enantiomorphen Anwachsschichten auf einer Fläche des positiven Rhomboeders. Sie verlaufen nach den Kanten 4 und 5 von Fig. 1. Zwischen zwei Streifen je zwei enantiomorphe Felder, deren Grenzen nur schwierig und nur ganz schwach sichtbar sind.

Rahmen wie Fig. 3 zeigt. Diese Striche entsprechen aber nicht etwa schmalen, zu einem Hauptteil enantiomorphen Anwachsschichten von der Breite der Striche (0,01—0,02 mm), sondern sie bezeichnen nur die Grenzen von zwischen ihnen gelegenen Feldern enantiomorpher Teile von meist weniger als 1 mm Breite. Diese Felder wurden nach dem Ätzen an ihrem verschiedenen Schimmer erkennbar und da zeigte sich, daß immer nur die abwechselnden Feldergrenzen durch die Striche ausgezeichnet sind, wie es in Fig. 3 durch dickere Linien schematisch angedeutet ist. Zwischen je zwei benachbarten parallelen Strichen, sowohl den nach 4 wie nach 5 verlaufenden, liegen also jedesmal 2 mikroskopisch breite Streifen, der eine von Links- der andere von Rechtsquarz.

Diese Felder erscheinen auch auf den Flächen $(10\bar{1}0)$ und matten, sehr fein horizontal gestreiften Rhomboedern, die etwas steiler als $(10\bar{1}1)$ sind und noch anderen, die etwas flacher als $(10\bar{1}0)$ liegen; auch hier nur auf einer Seite von den erwähnten »Strichen« begleitet. Dies wird aus der Struktur des Quarzes erklärlich.

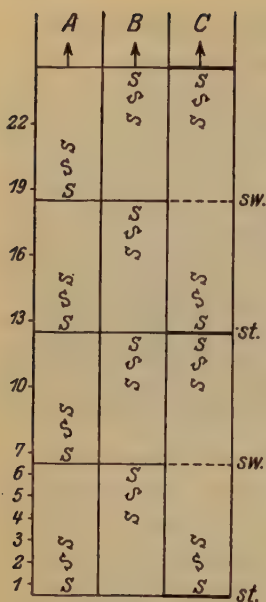


Fig. 4.

Schematischer Querschnitt der mit Si besetzten Gitterebenen $\parallel (10\bar{1}1)$; für die beiden enantiomorphen trigonalen Quarze in Kolonne A und B, für Quarz mit enantiomorphen Anwachs-schichten in Kolonne C; in letzterem starke und schwache Grenzen der Schichten.

In der Fig. 4 mögen 1, 2, 3; 7, 8, 9; ... die Reihenfolge der Durchschnitte von Gitterebenen parallel $(10\bar{1}1)$ von trigonalem Quarz bezeichnen, welche mit Si besetzt sind (deren wechselnde Valenzrichtungen schematisch durch verschiedene Orientierung der Buchstaben S angedeutet sind)¹⁾. Die im gleichen Abstand folgenden, von Si nicht besetzten Gitterebenen 4, 5, 6 bilden mit den ersteren eine Anwachsschicht, wir wollen annehmen, von Rechtsquarz (Kolonne A); seine Wachstumsrichtung ist die vom Pfeil angezeigte, vom Keimpunkt nach der Oberfläche hin.

Entsprechend dem Umstand, daß für Rechts- und Linksquarz bei »Parallelstellung« Richtung und Gegenrichtung miteinander vertauscht sind (wie ja die Figur von Rechtsquarz aus der von Linksquarz durch Inversion erhalten wird), ist dann die Altersfolge der Gitterebenen für Linksquarz die in der Kolonne B angedeutete. Kommt abwechselnd Rechts- und Linksquarz in je einer Schicht zum Absatz, so wird die Reihenfolge die in der Kolonne C sein.

Diese zeigt, in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß nur die abwechselnden Grenzen von Rechts- und Linksquarz die gleiche Beschaffenheit haben, man kann sie etwa als starke (st.) und schwache (sw.) unterscheiden. Natürlich ist nicht anzunehmen, daß der Abstand einer Schicht von Rechtsquarz von der benachbarten von Linksquarz in beiderlei Grenzen derselbe sei und etwa gleich dem Abstand zweier benachbarter Gitterebenen von Rechtsquarz, wie es in Kolonne C zum bequemeren Vergleich mit den Kolonnen A u. B angenommen ist; die Abstände der Gitterebenen an den Grenzen bleiben vielmehr zunächst unbekannt, ebenso das etwaige Vorhandensein und der Betrag von Verschiebungen parallel den Grenzebenen.

Nach dem Vorstehenden ist die Innenseite (d. i. die dem Keimpunkt zugekehrte) von Rechtsquarz von gleicher Beschaffenheit wie die Außenseite von Linksquarz, und die Fläche und Gegenfläche auch eines

1) Ewald u. Herrmann, Strukturber. 1913—28, I, p. 167; Z. Krist. Erg.-Bd.

Rhomboeders voneinander verschieden. Dieser Unterschied wird aber nur nachzuweisen sein (z. B. durch Ätzung), wenn die gesamte der Prüfung unterworfenen Oberfläche derselben Gitterebene angehört; sie müßte also frei sein von aller makroskopisch oder mikroskopisch sichtbaren Flächenzeichnung und dürfte im Niveau um nicht mehr als etwa 4 \AA schwanken, und Ätzfiguren, deren Tiefe sich, wenn sie noch mikroskopisch sichtbar sind, über mehrere 1000 Gitterebenen erstreckt, sind zum Nachweis der Ungleichheit also nicht brauchbar.

Die Verschiedenheit der beiderlei Grenzen auf $(10\bar{1}1)$ muß sich aber bei der Ätzung von Amethystplatten alsbald bemerkbar machen. Für die nach $(\bar{1}101)$ verlaufenden enantiomorphen Anwachsschichten ist Form und Orientierung der durch HF entstehenden Ätzfiguren in Fig. 5b angedeutet, für die nach $(0\bar{1}11)$ verlaufenden in Fig. 5a (die Grenzen, denen die dickeren Enden der Ätzfiguren zugekehrt sind, sind als »starke« Grenzen gezeichnet). Da auf einer Fläche i. a. Anwachsschichten nach den beiden anderen Rhomboederflächen zutage treten, entsteht die Frage, wie die »starken« und »schwachen« Grenzen zueinander liegen.

Fig. 5 a—d.

Schematischer Querschnitt $\parallel (10\bar{1}1)$ der enantiomorphen Anwachsschichten mit Orientierung der HF -Ätzfiguren.

a für Anwachsschichten $\parallel (0\bar{1}11)$

b « « $\parallel (\bar{1}101)$

c für Amethyst, wenn in jeder Schichtperiode immer nur eine der beiden enantiomorphen Modifikationen zum Absatz gelangt,

d ebenso wenn stellenweise beide Modifikationen gleichzeitig sich bilden und in unregelmäßigen Grenzen aneinander stoßen.

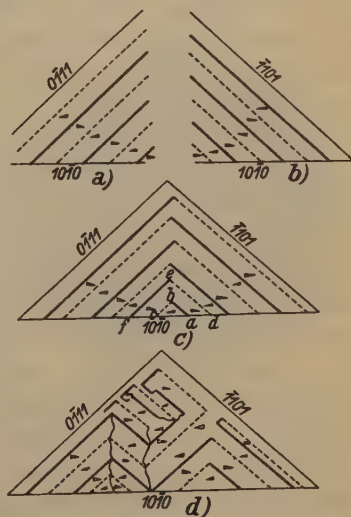


Fig. 5.

Nimmt man an, daß innerhalb einer gewissen Wachstumsperiode nur Rechts- oder nur Linksquarz auf $(\bar{1}101)$ und $(0\bar{1}11)$ zum Absatz gelangt, so werden die Grenzen zwischen Rechts- und Linksquarz nur parallel den Spuren der eben genannten Flächen verlaufen (Fig. 5c). Wurde im Anfang z. B. nur Rechtsquarz angelagert, so zeigen Fig. 5a

u. 5b, daß der Keim rechts eine starke Grenze ab , links eine schwache bc haben wird. Die nächste enantiomorphe Schicht muß dagegen nach Fig. 5a u. 5b rechts eine schwache Grenze de haben, links eine starke fe und so abwechselnd weiter. Es werden also dann niemals zwei starke Grenzen in den Punkten b und e aufeinander stoßen, ebensowenig zwei schwache (Fig. 5c); findet solches statt (Fig. 5d), so müssen außer den Grenzen parallel $(1\bar{1}01)$ und $(0\bar{1}\bar{1}1)$ noch andere vorhanden sein, in denen rechte Teile mit linken zusammenstoßen (in Fig. 5d willkürlich durch unregelmäßige Linien angedeutet).

In analoger Weise sind zweierlei Grenzen der enantiomorphen Anwachsschichten auf allen andern Flächen zu erwarten, auch auf (0001) ; es ist eben immer ein Unterschied, ob man vom Keimpunkt ausgehend von Rechts- zu Linksquarz kommt oder umgekehrt. Das gilt auch, wenn die Schichten nicht streng oder nicht nur nach den Flächen des positiven Rhomboeders verlaufen, wie es auch bei den eigentlichen Amethysten öfter vorkommt.

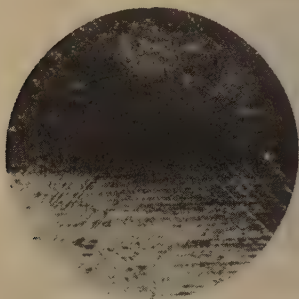
Durch welchen Vorgang dann auf den beobachteten Flächen $(10\bar{1}1)$ u. a. die starken und die sehr schwachen Spuren der Grenzflächen zum Vorschein gebracht sind, darüber kann man nur Vermutungen haben; am wahrscheinlichsten ist vielleicht eine verstärkte Fortwachsung an den »Strich«-Grenzen.

Die kleinen Flächen des scheinbaren negativen Grundrhomboeders enthalten in nach ihrer Flächenzeichnung als $(10\bar{1}1)$ erkennbaren Teilen ebenfalls solche »Striche«, aber nur wenige und von geringer Länge, so daß nur festgestellt werden konnte, daß keine in die als $(01\bar{1}1)$ erkennbaren Teile fortsetzen. Dagegen grenzen sich auf dem zu $(01\bar{1}1)$ gehörigen Teile 2 Felder längs der Richtung 1 (Kante zu (0001)) voneinander ab. Der Schimmer beider Teile wird gleich, ihre Grenze unsichtbar, wenn die Kante zu (0001) auf der Einfallsebene des Lichtes senkrecht steht, was also das Vorhandensein von nach dieser Ebene symmetrischen Teilen, d. i. von rechten und linken in Parallelverwachsung bezeugt. Die Grenzen auf $(10\bar{1}1)$ sind nur selten nicht ganz geradlinig, sie verlaufen über größere Teile der Fläche meist nur parallel 4 oder 5, auf den nach der Flächenzeichnung zu $(01\bar{1}1)$ gehörigen sind dagegen Streifen von der Lage 4 und 5 nicht beobachtet.

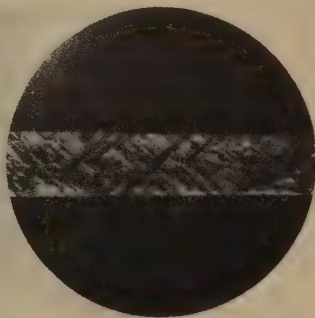
Auf einer Platte $\parallel (0001)$ verschwindet der Unterschied im Schimmer der geradlinig sich gegeneinander abgrenzenden Rechts- und Linksteile ebenfalls, wenn die Reflexionsebene auf der Kante zu $(10\bar{1}0)$ senkrecht steht und es treten nun krummlinige Schweizergrenzen durch den Unterschied ihrer Helligkeit so klar hervor, daß man auch hier, wie auf

($10\bar{1}1$) und ($01\bar{1}1$) erkennen kann, daß die geraden Brasilianergrenzen sich nicht über die Schweizergrenze hinaus geradlinig fortsetzen. Die Schweizergrenzen sind also nicht erst nach Vollendung des Wachstums, sondern schon während desselben, also unterhalb 573° entstanden.

Auch an einem großen langsäulenförmigen Kristall vom St. Gotthardt (mit Asbesteinschlüssen) mit Andeutungen von ($11\bar{2}1$), aber ohne sicher verfolgbare Schweizergrenzen zeigten sich auf einem steileren Rhomboeder als ($10\bar{1}1$) die vorher besprochenen Striche, die sich auch auf ($10\bar{1}0$) als sehr feine und vielfach absetzende Riefen verfolgen ließen. Sie sind auch hier die Grenzlinien einer kassettenähnlichen Zeichnung, wie an einigen Stellen (ohne künstliche Ätzung) zu erkennen ist. Die Breite der Rechts- und Linksfelder ist hier nur etwa 0,25 mm und auf muschligen Bruchflächen ist, wie bei manchen Amethysten, zu sehen, daß ihr Abstand ein so gleichmäßiger ist, daß ihre Bildung an periodische Reaktionen wie bei Liesegangschen Ringen erinnert. Wo sich die »Striche« (meist nur mit einiger Mühe) auf ($10\bar{1}1$) und ($01\bar{1}1$) verfolgen lassen, sieht man zugleich, daß die ihnen entsprechenden Felder kleine Verschiedenheiten der Flächenzeichnung haben (Photographie 1).



Phot. 1.



Phot. 2.

Phot. 1. Bergkristall, St. Gotthardt (mit Asbest-Einschlüssen). Unten auf ($10\bar{1}0$) (mit horizontaler Streifung) »Striche« als Grenzen enantiomorpher Anwachsschichten. Oben eben noch erkennbare Fortsetzung derselben auf eine steile (matte) Rhomboederfläche. Vergr. 18 mal.

Phot. 2. Bergkristall, Järschau, Schlesien (durchfallendes Licht!). Spuren der enantiomorphen Anwachsschichten auf der Fläche eines steilen Rhomboeders ($h0\bar{h}l$). Die (ungefähr) horizontale Streifung hat in den $\parallel (1\bar{1}01)$ verlaufenden Anwachsschichten von Rechtsquarz eine etwas andere Richtung als in jenen von Linksquarz, ebenso in den Anwachsschichten $\parallel (0\bar{1}11)$.

Daß die Schweizergrenzen nur unsicher zu erkennen sind, erklärt sich vielleicht durch die Dünne der enantiomorphen Anwachsschichten, ebenso vielleicht, daß von $(11\bar{2}1)$ nur Andeutungen vorhanden sind, denn die von ihnen nach dem für Bergkristalle, gerade der Alpen, so vielfach erprobten Gesetz abstumpfbaren Ecken und Kanten müssen ja infolge der Dünne der enantiomorphen Anwachsschichten in sehr kurzen Abständen mit nicht abstumpfbaren abwechseln.

Fig. 6 stellt einen dritten (linken) Kristall vom St. Gotthardt vor, einen dunklen Rauchquarz mit z. T. großen negativen, rechten Trapezoedern, kleineren positiven linken und sehr deutlichen natürlichen Schweizergrenzen auf $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}1)$ und $(10\bar{1}0)$. Die anscheinend nur in den älteren Teilen des Kristalls vorhandenen enantiomorphen Anwachsschichten nach $(10\bar{1}1)$ überschreiten nicht die Schweizergrenzen (also $t < 573^\circ$); man sieht das namentlich auch an den Schweizer Enklaven auf $(10\bar{1}0)$, die sich übrigens durch starkes Relief und Umbiegung der gewöhnlichen horizontalen Streifung bemerklich machen.

An zwei großen farblosen Bergkristallen von Hot Springs, Ark., mit deutlichen natürlichen Schweizergrenzen auf $(10\bar{1}1)$ u. $(01\bar{1}1)$, die sich z. T. auf $(10\bar{1}0)$ fortsetzen und eine schmale Fläche $(11\bar{2}1)$ nicht überqueren, ist die Flächenzeichnung sehr fein und wechselvoll mit sehr zarten Terrassenbildungen und es ist der Zusammenhang mit dem Verlauf der Schweizergrenze nicht zu verkennen, der Zusammenhang der Schweizergrenzen mit den auf $(10\bar{1}0)$ sichtbaren Anwachsspuren nach $(10\bar{1}1)$ aber ganz unsicher.

Unter den bergkristallartigen Quarzen mit eingelagerten enantiomorphen Schichten ist noch ein großer Kristall zu besprechen, der zwar von Hirschberg in Schlesien, und also wohl sicher aus Drusen in Granit stammt, aber sich in seinem Habitus den oben beschriebenen Kristallen vom St. Gotthardt sehr nähert. Der etwa 10 cm lange, rechte Kristall zeigt auf den Säulenflächen stellenweise sehr deutlich natürliche Schweizergrenzen, so auch längs der Kante $[10\bar{1}1 : 01\bar{1}0]$ auf $(01\bar{1}0)$; sie ist in Fig. 7 in 15facher Vergrößerung gezeichnet. Bemerkenswert ist, daß diese Kante wie zerhackt aussieht; an vielen Stellen, z. T. allerdings nur auf ganz kurze Strecken, ist sie von gut spiegelnden Flächen $(11\bar{2}1)$ abgestumpft, an den zwischenliegenden fehlt entweder jede Abstumpfung oder es treten kleine Flächen von $(01\bar{1}1)$ u. $(10\bar{1}0)$ auf, die den Übergang von den breiteren zu den schmäleren oder verschwindenden (fehlenden) Parallelogrammflächen vermitteln. Die einzelnen Flächenstücke von $(11\bar{2}1)$ sind dabei vielfach nicht nach der Kantenrichtung $[10\bar{1}0 : 01\bar{1}1]$ gestreckt, sondern quer dazu, zuweilen nur äußerst schmal.

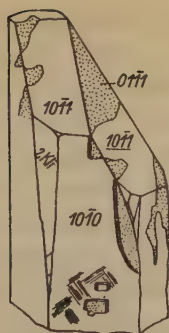


Fig. 6.

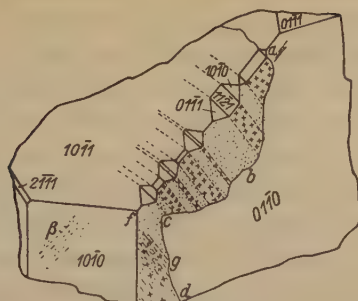
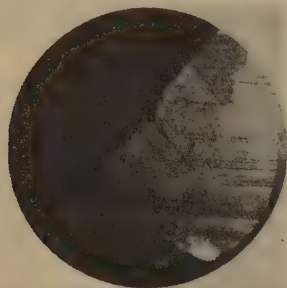


Fig. 7.

Fig. 6. Rauchquarz vom St. Gotthardt: linker Schweizer Zwillling. Aufhören der enantiomorphen Anwachsschichten $\parallel (10\bar{1}1)$ an der Grenze zum umschlossenen Schweizer Zwilllingsteil auf $(10\bar{1}0)$ und Umbiegung der gewöhnlichen horizontalen Streifen auf $(10\bar{1}0)$.

Fig. 7. Bergkristall von Hirschberg i. Schlesien (vgl. Text).



Phot. 3. Bergkristall von Hirschberg i. Schlesien (schräg reflektiertes Licht) Fläche $(01\bar{1}0)$ (mit rechts-links ziehender gewöhnlicher Kombinationsstreifung nach $(01\bar{1}1)$). Ein rd. 2 mm langes Stück der Kante zu $(10\bar{1}1)$ zieht nach oben rechts; sie ist aber durch kleine Flächenstücke von $(10\bar{1}0)$ und $(01\bar{1}1)$ eingekerbt (vgl. auch Fig. 7). Durch natürliche Ätzung ist die unregelmäßig verlaufende Schweizergrenze rechts unterhalb der eingekerbten Kante sichtbar. Zwischen beiden verlaufen die scharf geradlinigen Grenzen der enantiomorphen Anwachsschichten annähernd senkrecht zur eingekerbten Kante. Die im Bilde dunkleren (und meist schmälern) Streifen gehören dem Quarz-Individuum an, dessen Kante $(01\bar{1}0:10\bar{1}1)$ durch $(11\bar{2}1)$ abgestumpft wird, die zwischenliegenden helleren dem enantiomorphen. Die Grenzen beider schließen sich genau an die Grenze zwischen den abstumpfenden schmalen Flächen $(11\bar{2}1)$ und den die Kerben begrenzenden Flächen an und überschreiten nicht die Schweizergrenze. Vergr. 18 mal.

Dieses Schwanken und Intermittieren von $(11\bar{2}1)$ ist nun keineswegs dadurch verursacht, daß die Schweizergrenze an vielen Stellen die virtuelle Kante $[40\bar{1}1 : 01\bar{1}0]$ überquert, dies ist vielmehr nur bei a der Fall, sonst aber verläuft sie, wie Fig. 7 zeigt, in erheblichem Abstände davon, krummlinig auf der Fläche $(01\bar{1}0)$ längs $abcd$. Das Intermittieren wird vielmehr dadurch veranlaßt, daß Schichten Linksquarz dem Rechtsquarz parallel seiner Fläche $(\bar{1}101)$ eingelagert sind. Wo sie die virtuelle Kante af durchsetzen, ist eine Abstumpfung durch $(11\bar{2}1)$ verboten. Man erkennt, daß danach diese linken (in der Figur auf $(01\bar{1}0)$ punktierten) Teile die rechten (bekreuzten) erheblich überwiegen. Mit welcher Genauigkeit das obige Verbot befolgt wird, zeigt die Abbildung (Photographie 3), in der ein Teil der abgestumpften und eingekerbten Kante samt den Schweizer- und Brasilianergrenzen sichtbar werden.

Eine genaue Beobachtung lehrt, daß die scharf geradlinigen Grenzen der rechten und linken Teile sich auch auf $(01\bar{1}0)$ nur bis zur Schweizergrenze $abcg$ verfolgen lassen; auch wenn man die punktierten und gekreuzten Felder jede für sich zum Aufschimmern bringt, ist nicht die Spur einer Fortsetzung dieser Grenzen über die Linie $abcd$ hinaus zu erkennen.

Die Schweizer- und Brasilianergrenzen sind also nicht unabhängig voneinander, erstere also beim Wachstum entstanden, $t < 573^{\circ}1$).

Unterhalb g ist die Schweizergrenze zwar noch scharf, aber es sind die Anwachsschichten so fein und so vielfach unterbrochen, daß sich rechte und linke Teile nicht mehr trennen lassen. Dagegen kann man ihre Spur auf $(40\bar{1}1)$ in der Nähe der Kante zu $(01\bar{1}0)$ noch verfolgen, auch ein sehr schwaches Aufschimmern wahrnehmen, aber es scheint, daß auch die natürliche Ätzung auf $(40\bar{1}1)$ sehr schwach ist oder der Unterschied zwischen rechten und linken Teilen ähnlich gering wie bei der künstlichen mit HF .

Dem erwähnten Überwiegen der linken Teile gegenüber den rechten und der günstigeren Lage ihrer Einlagerungsfläche zur Kante $[40\bar{1}1 : 1\bar{1}00]$ entspricht es, daß die in der Fig. 7 noch angedeutete Fläche $(2\bar{1}\bar{1}1)$ fast gar nicht unterbrochen ist, zumal enantiomorphe Anwachsschichten hier nahe der Oberfläche zu fehlen scheinen. Andeutungen von solchen finden sich dagegen auf der Fläche $(40\bar{1}0)$ (bei β der Fig. 7). Es blitzen

1) Übrigens hat schon Börner (l. c.) die beiderlei Grenzen für die Kristalle von gemeinem Quarz von Suttrop so gezeichnet, daß die enantiomorphen Anwachsschichten nach $(40\bar{1}1)$ die Schweizergrenzen nicht überqueren.

hier, an anscheinend etwas unterhalb der Oberfläche gelegenen Stellen, zahlreiche Pünktchen und Strichelchen gleichzeitig mit $(2\bar{1}\bar{1}1)$ auf, die in Reihen parallel der Spur von $(1\bar{1}04)$ angeordnet sind. Auch Lamellen nach der dritten Fläche von $(10\bar{1}1)$ sind auf $(01\bar{1}0)$ etwas unterhalb a angedeutet.

Auch an mehreren andern Stellen dieses Kristalls kann man auf den Säulenflächen in der Nähe der von Parallelogrammflächen abstumpfenden Kanten Analoges erkennen und ich zweifle nicht, daß auch manchen Kristallen anderer Fundorte ein ähnlich komplizierter Bau zukommt, z. B. solchen von Järschau in Schlesien. Hier sind enantiomorphe Anwachsschichten nur in den äußeren Teilen gut erkennbar, und man sieht stellenweise (namentlich auf stark streifigen Flächen steiler Rhomboeder), daß die Oberflächenzeichnung an der Grenze der Anwachsschichten kleine Ablenkungen erfährt (Photographie 2). Diese Erscheinung wurde aber nicht näher verfolgt.

Bemerkenswert ist auch ein großer (12 cm) Rauchquarz von Striegau (Fig. 8). Der Kristall ist nach seinen Trapezoederflächen (links oben in der Figur und auch an anderen Stellen) im wesentlichen wohl ein linker, indessen weisen Streifen auf den Säulenflächen parallel dem Grund-

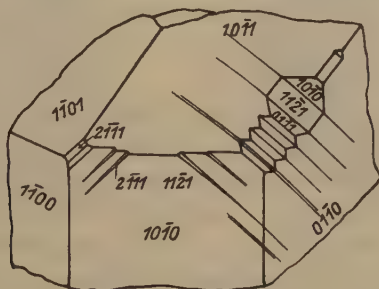


Fig. 8. Rauchquarz von Striegau (vgl. Text).

rhomboeder auf enantiomorphe Anwachsschichten hin. In der Tat tritt rechts oben auch eine Parallelogrammfläche auf, die allerdings, ähnlich wie beim Kristall von Hirschberg, vielfach unterbrochen ist, was durch Anwachsschichten $\parallel (\bar{1}104)$ verursacht wird, die sich auf $(01\bar{1}0)$ durch Streifen bemerkbar machen, die in die einspringenden Winkel der eingekerbten Kante $[10\bar{1}0:01\bar{1}1]$ verlaufen und sich vereinzelt auch auf $(10\bar{1}1)$ und $(10\bar{1}0)$ verfolgen lassen. Auf dieser letzteren Fläche kann man nun erkennen, daß diese Streifen selbständige (nicht mit $(10\bar{1}0)$ zusammenfallende) Grenzflächen haben, die z. T. gleichzeitig mit $(11\bar{2}1)$ aufschim-

mern, z. T. auf steilere rechte Trapezoeder aus der Zone $[10\bar{1}0:01\bar{1}1]$ hinweisen. Die Anwachsschichten sind also wohl »fortgewachsen«, wie es oben für die »Striche« auf $(10\bar{1}1)$ des Kristalls vom St. Gotthardt vermutet wurde. Auch die Streifen $\parallel (0\bar{1}11)$ auf $(10\bar{1}0)$ (in der Fig. oben links) zeigen diese Erscheinung, ihre Grenzflächen schimmern gleichzeitig mit $(2\bar{1}\bar{1}1)$.

Eine vollständige Deutung dieses Kristalls ist im übrigen nicht möglich ohne Ätzung; er scheint auch nach $(10\bar{1}0)$ verzwillingt mit anscheinend sehr komplizierten Grenzen.

Eigentliche Amethyste.

Es wird wohl die allgemeine Ansicht sein, daß Amethyste der Mandelsteine unterhalb 573° entstanden sind. Trotzdem schien es mir nicht überflüssig, sie auf diejenigen Kennzeichen zu untersuchen, aus denen mit Sicherheit auf $t < 573^\circ$ zu schließen ist.

Aus dem Melaphyrmandelstein von Heimbach im Nahetal stammen schöne violette Kristalle von etwa 1 cm Größe. Sie sitzen mit wenig Kalkspat auf braunem Chalzedon, tragen bei pyramidalem Habitus nur kurze Säulenflächen und nur sehr schmale, öfter unterbrochene $(11\bar{2}1)$, auch an benachbarten Ecken. Kreisförmige flache Vertiefungen (0,3 mm) auf den Flächen rühren von kleinen herausgebrochenen Kügelchen, wahrscheinlich Eisenhydrogel, her.

Die Kristalle sind z. T. sog. Appositionszwillinge nach $(10\bar{1}0)$, die Zwillingsgrenzen z. T. schon vor der künstlichen Ätzung gut erkennbar; diese sowohl wie die durch künstliche Ätzung freigelegten, verlaufen nicht immer ganz unregelmäßig, vielmehr zuweilen auch annähernd parallel den Umrisslinien 1—5 der Fig. 1 u. 2 und sind vielleicht beeinflusst von dem, wie sich zeigt, durch dieselben Richtungen charakterisierten Aufbau aus Anwachsschichten enantiomorpher Teile. Die Schweizergrenzen überqueren an keiner Stelle die an 10 untersuchten Kristallen beobachteten Flächen $(11\bar{2}1)$, unterbrechen sie vielmehr.

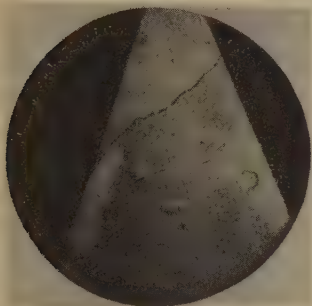
Die zu $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}1)$, $(10\bar{1}\bar{1})$ u. $(01\bar{1}\bar{1})$ gehörigen Flächenteile zeigen nach der Ätzung fast stets Streifungen, die den Seiten der Fig. 1 u. 2 parallel ziehen, und zwar wurden an 5 (nur an einem Ende der Hauptachse entwickelten) Kristallen beobachtet:

Auf $(10\bar{1}1)$ u. $(10\bar{1}\bar{1})$ 31 mal eine Streifung nach den Kanten 4 u. 5; dagegen nur 9 mal nach 1, 2 oder 3; von letzteren sind nach mikroskopischer Untersuchung die meisten noch unsicher, indem die Streifen vielleicht nur Oberflächenzeichnung sind, nicht Anwachsschichten zugehören.

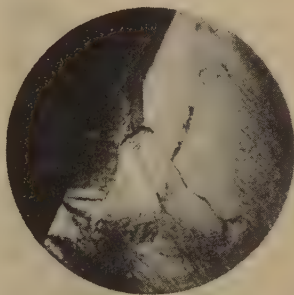
Auf (01 $\bar{1}$ 1) u. (01 $\bar{1}$ 1) dagegen wurde 23mal eine Streifung nach 1, 2 oder 3 beobachtet, keinmal eine solche nach 4 oder 5, und mehrfach konnte festgestellt werden, daß die Streifung auf Teilen von (10 $\bar{1}$ 1) und (10 $\bar{1}$ 1) an der Grenze gerade zu (01 $\bar{1}$ 1) u. (01 $\bar{1}$ 1) aufhörte, ebenso jene nach 1, 2 u. 3 an den Grenzen zu (10 $\bar{1}$ 1) u. (10 $\bar{1}$ 1).

Es ließ sich also eine deutliche Beeinflussung in der Anordnung der enantiomorphen Anwachsschichten durch Schweizergrenzen nicht verkennen, die sich, wie früher, so deuten läßt, daß die Anwachsschichten ganz wesentlich (10 $\bar{1}$ 1) u. (10 $\bar{1}$ 1) folgen. An der Entstehungstemperatur dieser Amethyste unterhalb der maximalen Existenztemperatur der Schweizer Zwillinge würde also auch dann kein Zweifel sein, wenn Flächen (11 $\bar{2}$ 1) und Appositionszwillinge nach (10 $\bar{1}$ 0) nicht vorkämen.

Nach dem Schimmer kann man auf den geätzten Feldern von (01 $\bar{1}$ 1) u. (01 $\bar{1}$ 1) auch hier häufig zwei Teile unterscheiden, deren Grenzen verschwinden, wenn die Kanten zu (0001) auf der Einfallsebene des Lichtes senkrecht stehen. Phot. 4a, 4b u. 7 zeigt dies. Auf den Feldern (10 $\bar{1}$ 1)



Phot. 4a.



Phot. 4b.

Phot. 4a. Amethyst von Heimbach a. d. Nahe. Natürliche Rhomboederfläche, geätzt. Schräg reflektiertes Licht. Die Schweizergrenze verläuft nach rechts oben, ist unregelmäßig. Das positive Rhomboeder ist noch blank und ohne charakteristische Zeichnung. Das negative ist wie von Hauch beschlagen; in ihr verlaufen parallel der Kante 3 feine Lamellen die aber die Schweizer Grenze nicht überschreiten.

Vergr. 18mal.

Phot. 4b. Amethyst von Heimbach im Nahetal. Natürliche Nachbarfläche von 4a geätzt, im schräg reflektierten Licht. Links liegt die Kante 2, und ihr annähernd parallel zieht die Schweizergrenze; links der letzteren liegt das Feld des negativen Rhomboeders mit schwächerem Schimmer als vom positiven (rechts). Letzteres zeigt zahlreiche enantiomorphe Anwachsstreifen parallel der Kante 5, die aber die Schweizergrenze nirgends überschreiten. Das negative Feld zeigt unten

links nahe der Schweizergrenze einige Streifen parallel 1. Vergr. 18mal.

u. (10 $\bar{1}$ 1) sind derartige 2 Teile nicht mit Sicherheit zu unterscheiden, was wohl daher rührt, daß hier die durch *HF* hervorgerufenen Ätzfiguren für Rechts- und Linksquarz sowohl nach Form wie nach Orientierung wenig verschieden und die Ätzung, die aus den früher dargelegten Gründen nur kurze Zeit andauern konnte, nur schwach war.

Neben mikroskopisch sicher zu entziffernden Teilen gibt es natürlich auch hier, vielleicht schon vorwiegend, solche, die bei der wegen des schrägen Lichteinfalls allein anwendbaren schwachen Vergrößerung nur unregelmäßig scheckig oder fleckig erscheinen; zu ihrer Entzifferung genügt Ätzung auch schon deshalb nicht, weil die Breite der Anwachsschichten oft $< 0,01$ mm ist, also kaum von der Größenordnung der noch deutbaren Ätzfiguren.

An 6 Amethysten aus den Melaphyren der Gegend von Ilfeld am Harz (Netzberg, Bährenstein) konnte festgestellt werden, daß sie auch nach (10 $\bar{1}$ 0) verzwillingt sind und ihre Grenzen die sehr schmalen Flächen (11 $\bar{2}$ 1) nicht überschreiten; die Verhältnisse der Anwachsschichten zu den Schweizergrenzen waren nicht deutlich.

Die großen Amethyste aus den Melaphyren der Gegend von Zwickau (Schoenau und Friedrichsgrün) (z. T. mit Einschlüssen von Nadeleisenerz) mit meist sehr unebenen Rhomboedern und stark geriefen Abdruckflächen an gegeneinander gewachsenen Kristallen haben einen sehr komplizierten Bau. Der Verlauf der zahllosen enantiomorphen Anwachsschichten ist auf den Abdruckflächen schon ohne Ätzung zu erkennen, da sie die Riefung in allen ihren Niveaus ohne merkliche Ablenkung überqueren. Nach der Ätzung einer angeschliffenen Fläche von der Lage (*hki*0) (ungef.) waren auf ihr Anwachsstreifen nach allen drei Flächen des positiven Rhomboeders sichtbar, zugleich auch Schweizergrenzen auf (10 $\bar{1}$ 1) u. (01 $\bar{1}$ 1) und man kann feststellen, daß die grobe Oberflächenzeichnung¹⁾ an ihnen vielfach eine Ablenkung erfährt, dagegen ist der Ätzschimmer auf den (01 $\bar{1}$ 1) zugehörigen Feldern meist nicht sehr ausgeprägt, erscheint meist nur wie ein äußerst feiner die Oberflächenzeichnung kaum verhüllender Hauch, wahrscheinlich infolge davon, daß die in sich einheitlichen Felder wegen der Feinheit der Anwachsschichten nur sehr klein sind, rechte und linke Teile daher promiskul schimmern. Angesichts dessen ist natürlich auch die Entwicklung von Flächen, die den Drehungssinn anzeigen, nicht zu erwarten. Sie fehlen völlig.

1) Infuln, deren öfter nahezu geradlinige Umrißlinien den Kanten (10 $\bar{1}$ 1 : 01 $\bar{1}$ 1) in zahllosen Wiederholungen parallel laufen und mit den Spuren von enantiomorphen Anwachsstreifen nicht verwechselt werden dürfen.

An Amethysten mit etwas Kappenbau aus der »Schweiz« sind die Grenzen der Schweizer Zwillinge auf $(10\bar{1}1)$ und $(01\bar{1}1)$ ungewöhnlich deutlich, indem die $(10\bar{1}1)$ sehr flache großbogige Zeichnungen tragen, die $(01\bar{1}1)$ infulnähnliche Spitzchen. Die Säulenflächen sind zwar in ihren älteren Teilen voll von Streifen nach $(10\bar{1}1)$, lassen sich aber nicht bis an die Schweizergrenzen verfolgen.

Einen sehr klaren Einblick in den Zwillingsbau der Amethyste gewährt auch ein Kristall vom »Ural«. Vom oberen Ende des Kristalls sind 4 Sextanten naturgetreu in 8facher Vergrößerung dargestellt (die Flächen in die Zeichnungsebene umgeklappt gedacht) (Fig. 9). Der Kristall

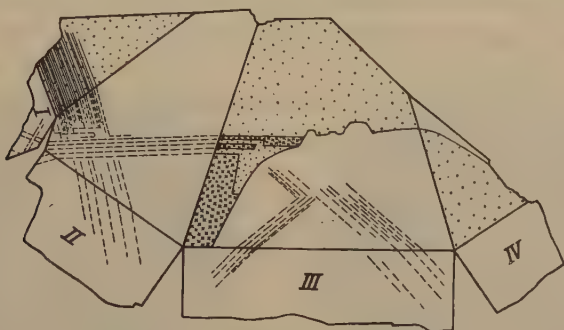


Fig. 9. Amethyst. Ural (vgl. Text).

ist, wie die Ätzung ergab, ein Schweizer Zwilling mit unregelmäßigen Grenzen der beiden Individuen, von denen jedes Anwachsschichten nach dem positiven Rhomboeder enthält. Man erkennt, daß die parallel der Kante 1 (Fig. 9) verlaufenden Schichten im negativen (punktierten) Teil des Sextanten III sich nicht in seinen positiven fortsetzen. Die Schichten || 4 u. 5 im positiven Teil sind nur durch Strichelung angedeutet, da es nach einstündiger Ätzung nicht möglich war, die rechten und linken Teile mit Sicherheit zu unterscheiden, ihre Breite usw. festzustellen, man kann sogar den Verlauf ihrer Grenzen nur bei günstiger Beleuchtung und scharfem Zusehen erkennen. Solche enantiomorphe Anwachsschichten werden aber sehr deutlich, wo sie, wie jene des Sextanten II, in die negativen Felder der anliegenden Sextanten eintreten und nun parallel 1 verlaufen. Dadurch werden im Sextanten III viererlei Bauelemente sichtbar: positive rechte und linke (nur in ihren Grenzlinien auf der noch sehr blanken Fläche eben erkennbar) und negative rechte und linke (durch Bekreuzung und Punktierung unterschieden). Im negativen Teil verlaufen die Grenzen nicht ganz geradlinig, namentlich jene || 2 u. || 3, während

die || 1 kaum Abweichungen davon erkennen lassen. Das rührt wohl z. T. daher, daß die parallel 1 verlaufenden Schichten auf der Austrittsfläche fast senkrecht stehen, die || 2 u. || 3 verlaufenden dagegen zu ihr unter rund 45° neigen, kleine Unebenheiten der Anwachsschichten daher verstärkt zum Ausdruck kommen.

Auf die in den Sextanten I—IV liegenden Säulenflächen kann man die Schweizergrenzen nicht verfolgen, ebensowenig die Spuren von in den negativen Feldern || 1 ziehenden Anwachsschichten, wohl aber die Spuren der in den positiven Feldern || 4 u. || 5 ziehenden, wie in Fig. 9 eingezeichnet.

Die Flächen in den Sextanten V u. VI am oberen Ende des Kristalls zeigen nichts Besonderes, dagegen zeigt eine Fläche im Sextanten IV am



Phot. 5.



Phot. 6.

Phot. 5. Amethyst vom Ural. Die Ätzung zeigt, daß die ganze Fläche dem negativen Grundrhomboeder angehört. Nach dem Schimmer der Ätzflächen zerfällt sie aber in drei Teile. Der hellste Teil (Mitte links und, vielfach unterbrochen, in der Mitte rechts und unten) grenzt sich von dem dunkelsten Teil oben im wesentlichen längs einer Kante der Art 1 (Fig. 1 u. 2) ab, in der Mitte und unten dagegen unregelmäßig und längs den Kanten 4 und 5, was also, da es sich um eine negative Rhomboederfläche handelt, auf Abgrenzung nach den beiden andern negativen Rhomboederflächen hinweist. Ganz links unten verläuft die Grenze zwischen hellstem und dunkelstem Teil auch parallel einer Kante 3, ganz rechts Mitte und unten sehr geradlinig parallel 1 und 2. Der dritten negativen Rhomboederfläche entspricht der schmale parallel der Kante 3 verlaufende mittelhelle Streifen rechts der Mitte bis rechts unten. Vergr. 18 mal.

Phot. 6 wie 5, aber von neuem geätzt nach Erhitzung über die Umwandlungstemperatur. Die Grenzen der enantiomorphen Anwachsschichten sind noch erkennbar und verlaufen wie vorher, die Felder selbst kaum noch zu erkennen, weil in der Ätzung wenig verschieden, da fast die ganze Fläche jetzt dem positiven Rhomboeder angehört und nur der schlauchförmige, unten rechts sich verbreiternde Teil noch dem negativen. Vergr. 18 mal.

unteren Ende den seltenen Fall, daß enantiomorphe Anwachsschichten in demselben negativen Felde nicht nur $\parallel 1$, 2 u. 3 verlaufen, sondern auch $\parallel 4$ u. 5, wenigstens läßt die geätzte Fläche keine deutlichen positiven Gebiete (von $(10\bar{1}1)$) erkennen und auch die Grundrhomboederflächen der beiden anliegenden Sextanten sind frei von Teilen in Zwillingsstellung nach $(10\bar{1}0)$ (Phot. 5). Im übrigen kann man aus der Zerteilung der rechten und linken Teile vielleicht schließen, daß das Wachstum an dieser Stelle im Sextanten IV zunächst skelettartig war und später eine Auffüllung bis zum jetzigen Niveau der Fläche $(01\bar{1}1)$ stattfand. — Die Veränderung dieser Fläche nach der Umwandlung bei 573° zeigt Phot. 6.

Von südamerikanischen Amethysten boten solche von Minas Geraës kaum Neues, ebensowenig große Kristalle aus der Sierra de Cordoba. Solche von Uruguay mit deutlichen Flächen $(11\bar{2}1)$ verrieten nach der Ätzung auf $(10\bar{1}1)$ u. $(01\bar{1}1)$ durch Schimmer sehr deutlich 3 und 4 verschiedene Felder, aber keine deutlichen Beziehungen zwischen den Schweizer- und Brasilianergrenzen. Die Kristalle gehören aber nach der Lage der Flächen $(11\bar{2}1)$ zu den Schweizergrenzen wie nach dem Habitus (der schon Wachstumszwillinge verrät) zu denen mit $t < 573^\circ$.

Eskifjord (Island). Das Vorkommen ist als Lagerstätte des Doppelspats von Interesse. Leider lagen nur 3 kleine Stufen mit sehr kleinen Kristallen vor. Sie sitzen in kleinen Hohlräumen von mehr oder weniger zersetztem Basalt, z. T. auf Chaledon, und sind begleitet von schlecht kristallisiertem oder derbem Kalkspat. An den meisten sind $(10\bar{1}1)$ u. $(01\bar{1}1)$ wenig eben, ebenso öfter auch $(10\bar{1}0)$ und am wenigsten eben relativ große Trapezoederflächen unter den Flächen des größeren Rhomboeders, die mit kleineren und weniger blanken z. T. regelmäßig abwechseln; Flächen $(11\bar{2}1)$ fehlen.

Einige Kristalle waren auch nach dem Ergebnis der künstlichen Ätzung einfach, daneben kommen aber sehr deutliche Durchkreuzungszwillinge nach $(10\bar{1}0)$ vor. Fig. 10 zeigt einen solchen nach dem Ätzen, an dem das kleinere Individuum an der Grenze zum Hauptkristall (rechts oben) ein kleines Stück in Schweizer Stellung enthält. Die Zwillingsgrenze kommt den Trapezflächen mehrfach nahe, überquert sie aber nicht. Auch an einem anderen Kristall war der Zusammenhang der Schweizergrenze mit der aus $(10\bar{1}1)$ hervorragenden »Zwillingsnase« gut zu sehen. Einige Kristalle enthalten auch Streifen



Fig. 10.

Eskifjord, Island.
Durchkreuzungszwilling nach $(10\bar{1}0)$ geätzt. (Die zum negativen Rhomboeder gehörigen Teile punktiert.)

parallel ($10\bar{1}1$), indessen war eine nähere Untersuchung des amethystartigen Baues nicht möglich; man wird aber aus den angeführten Merkmalen sicher auf $t < 573^\circ$ schließen können.

Letzteres gilt auch wohl von den Kristallen von Faroer, soweit sie (vgl. G. Rose, l. c., p. 8) Durchkreuzungszwillinge nach ($10\bar{1}0$) sind.

Amethystartigen Bau haben auch die Quarze mancher Erzlagertstätten. Neben den früher schon beschriebenen Kristallen von Schemnitz (von wo ja auch schöne eigentliche Amethyste bekannt sind) gehören dazu auch Kristalle von Zinnwald. Die z. T. sehr großen Kristalle (\parallel der Hauptaxe bis 20 cm, senkrecht dazu bis 10 cm) werden begleitet von Lithionglimmer, Zinnstein, Scheelit und Flußspatwürfeln mit violettem Kern. Neben ($10\bar{1}0$), ($10\bar{1}1$) u. ($01\bar{1}1$) sind auch große Flächen von Trapezoedern der gewöhnlichen Art vorhanden in einer Verteilung, die auf Zwillingsbildung hinweist, selten dagegen sind schmale ($11\bar{2}1$). ($10\bar{1}1$) u. ($01\bar{1}1$) haben gelegentlich Perlmutterglanz, wohl von Unterbrechungen im Aufbau längs den Anwachsschalen herrührend.

Auf ($10\bar{1}0$) verraten sich die Schweizergrenzen in sehr zierlicher Weise zuweilen dadurch, daß sie von kleinen (einige Millimeter) Kristallen der Form ($10\bar{1}1$) (groß), ($01\bar{1}1$) (klein) bei vorherrschenden steilen Rhomboedern dicht überwachsen sind, und zwar in zwei nach (0001) symmetrischen Stellungen; die steilen Rhomboeder der einen Stellung spiegeln dabei felderweise gleichzeitig ein, ebenso die der anderen. In anderen Fällen werden die Schweizer Grenzen auf ($10\bar{1}0$) dadurch sichtbar, daß die gewöhnliche Streifung auf ihnen parallel der Kante zu (0001) in der Nähe der Grenze eine Ablenkung erfährt (Fig. 14). Auf ($10\bar{1}1$) u. ($01\bar{1}1$) sind dagegen die Schweizer Grenzen wegen ihrer geringen Ebenheit

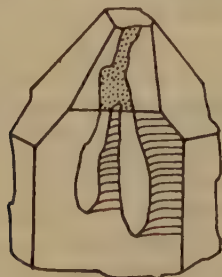


Fig. 11.

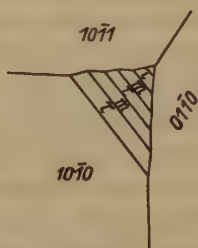


Fig. 12.

Fig. 11. Zinnwald (nicht geätzt). Umbiegung der horizontalen Streifung auf ($10\bar{1}0$) auf der rechtsseitigen Grenze zweier (auf ($10\bar{1}1$) sich vereinigenden) Zwillingsfelder.

Fig. 12. Zinnwald. Unterbrechung einer großen Trapezfläche τ durch Flächenstreifen $m \parallel (10\bar{1}0)$.

meist nicht sichtbar, werden es auf ihnen auch durch Ätzung meist erst nach Abschleifen ihrer obersten Schichten. Diese Grenzen lassen sich dann zuweilen an die natürlichen Grenzen auf (10 $\bar{1}$ 0) anschließen. An die Flächen der Trapezoeder treten sie nicht heran. Durch die Ätzung werden auch Streifen || (10 $\bar{1}$ 1) sichtbar.

Die großen Trapezoederflächen sind häufig von Flächenstücken der Lage des benachbarten (10 $\bar{1}$ 0) unterbrochen, die ihnen in mehreren Niveaus parallel ziehen (Fig. 12) und zuweilen scheinen sie unter ziemlich durchsichtigen Oberflächenteilen dieser Lage hervor. Da, wie sich zeigte, an den Kristallen Lagen von Rechts- und Linksquarz z. T. in sehr dünnen Schichten abwechseln, ist es auffallend, daß an allen Kristallen doch immer nur Trapezoeder der einen Art beobachtet wurden, nicht auch der enantiomorphen. Es könnte das seine Erklärung finden durch die Annahme, daß während der letzten Wachstumsperiode und ebenso während jeder der früheren, immer nur entweder rechte oder nur linke (oder keine von beiden) gebildet wurden, nicht beide gleichzeitig und es müßten dann wohl gewisse äußere Umstände periodisch wechseln. (Natürlich wäre zu erwarten, daß an den früheren Anwachsschichten auch Trapezoeder enantiomorph zu den jetzt außen liegenden beteiligt waren, die jetzt unter der Oberfläche verhüllt liegen; beobachtet sind solche aber nicht.)

Sehr auffallend sind an diesen Kristallen auch pustelnähnliche Bildungen auf sämtlichen Flächen. Es sind auf (10 $\bar{1}$ 1) u. (01 $\bar{1}$ 1) bis 9 mm lange und 4 mm breite Auftreibungen von unregelmäßiger Form, aber fast immer gestreckt nach einer Richtung, die von der Höhenlinie der scheinbaren hexagonalen Pyramidenflächen bei allen Pusteln in demselben Sinne merklich abweicht. Im Schnitt durch diese Höhenlinie senkrecht zur Oberfläche beträgt die Krümmung der Fläche bis zu 2°, im Schnitt senkrecht zur Höhenlinie bis etwa 9°, hier gehen sie seitlich in die ebenen Teile von (10 $\bar{1}$ 1) usw. über. Längs des ersten Schnittes sind sie öfter aufgesprungen. Die gehobene »Haut« ist etwa 0,1—0,2 mm dick, der Boden, auf dem sie sich erheben, zeigt die gewöhnliche Oberflächenzeichnung (mit Infuln), zuweilen aber wieder Anzeichen desselben Pustelbaues wie die Oberfläche; die Höhlung unter der äußeren Haut enthält zuweilen Spuren von Eisenglanz und Eisenhydraten. Die Verteilung der Pusteln auf (10 $\bar{1}$ 1) u. (01 $\bar{1}$ 1) ist meist regellos, aber besonders kleine Pusteln der Art (von etwa 1,5 mm Länge und 0,4 mm Breite) liegen öfter zu vielen zwillingsartig, nämlich annähernd symmetrisch zur Höhenlinie, zueinander, im Umriß kleinen gekrümmten Maden ähnlich, die die Konkavseiten ihres Grundrisses einander zukehren (Fig. 13a).



Fig. 13. Zinnwald.
Mit »Pusteln« auf
(10 $\bar{1}$ 1) und (10 $\bar{1}$ 0).

Auch auf (10 $\bar{1}$ 0) finden sich ähnliche Pusteln von allerdings etwas kleineren Abmessungen, und auch hier ist ihre Anordnung anscheinend nicht ganz gesetzlos. Ihre Längsrichtung weicht nämlich auf manchen Kristallen, bei solchen, die in der Nähe der Kombinationskante zu einer z. B. positiven rechten Trapezoederfläche liegen, nach rechts oben von der Säulenkante ab, bei solchen aus der Nähe einer positiven linken Trapezfläche nach links oben (Fig. 13b). Auf den Trapezoederflächen selbst finden sich solche Pusteln auch, aber weniger deutlich. Gewöhnlich finden sich die Pusteln nicht auf allen, sondern nur auf einigen und zwar benachbarten Flächen, nicht auf den von ihnen abgewandten, was also vielleicht auf den Einfluß der Schwere beim Absatz ihrer Substanz hinweist.

Von den Pusteln losgebrochene Häutchen sind doppelbrechend, optisch homogen, zeigen an allen Stellen merklich dieselbe Interferenzfarbe, sind von Quarz nicht verschieden, aber voll von feinen Trübungen, so daß Ätzversuche keinen Erfolg hatten. Sie sind aber frei von Spannungen, wie sie mechanisch deformierte Blättchen von Quarz bei gleicher Dicke und Krümmung zeigen würden. Man darf also vielleicht annehmen, daß ursprünglich Häute von weichem Opal oder einer andern gelatinösen Substanz vorhanden waren, die sich unter Abgabe von Wasser und Absonderung, namentlich von Eisenhydraten, zusammenzog, wobei Risse entstanden. Sie wurde aber von Quarz pseudomorphosiert, wobei für dessen Orientierung der unterliegende Quarz maßgebend war. Ob der Untergrund dabei auch auf die Anordnung der Pusteln wie oben beschrieben von Einfluß war, wird man wohl nur an einem größeren Material entscheiden können, denn man beobachtet jene Anordnung und Form nicht auf allen Kristallen, sondern auch anscheinend regellose¹⁾.

In den meisten Mandeln der Eruptivgesteine pflegt Quarz auf

1) Ähnliche Pusteln zeigte ein etwas trüber Quarz aus dem »Riesengebirge«; sie sind hier nur 2—5 mm groß, ganz flach konvex, selten aufgesprungen. Ihre Bodenfläche auf (10 $\bar{1}$ 1) fast ohne Zeichnung, ihre Oberfläche, wie auch (10 $\bar{1}$ 1) selbst, mit sehr scharf umrissenen Infuln. Auf zwei steilen Rhomboederflächen sind sie langgestreckt, alle nach derselben Seite unter rd. 70° zur Kante zu (0001) geneigt. Auf (10 $\bar{1}$ 0) Spuren enantiomorpher Anwachsschichten nach (10 $\bar{1}$ 1), auch Andeutungen von Trapezflächen. Der Kristall ist vermutlich auch nach (10 $\bar{1}$ 0) verzwilligt, im Habitus denen von Zinnwald ähnlich.

Chalzedon abgesetzt zu sein, der seinerseits wohl immer aus Opal oder einem komplizierter zusammengesetzten Kolloid entstand.

Die umgekehrte Altersfolge, die oben angenommen wurde, ist ungewöhnlich. Indessen erwähnen Iddings u. Penfield (l. c.) auch Opalüberzug an den Kristallen vom Glade Creek; ein weiteres bekanntes Beispiel dafür sind die Durchkreuzungszwillinge mit Überzug von Chalzedon von Idar (Hintzes Handb. I, 1366). Im Gegensatz zu diesen muß man vielleicht annehmen, daß bei Zinnwald die Umbildung des Opals in Quarz anders verlief als in Oberstein und am Glade Creek, schon die große Zahl und Verschiedenartigkeit der Begleiter der Zinnwalder Kristalle weisen darauf hin, nicht weniger ihr außerordentlich komplizierter Aufbau.

Zur näheren Untersuchung dieses Aufbaus aus enantiomorphen Anwachsschichten mit Verzwillingung nach $(10\bar{1}0)$ wurden namentlich Platten nach (0001) geschnitten und mit kalter Säure von etwa 20% HF geätzt¹⁾. Nach dem Schimmer erkennt man hier viererlei Felder, z. T. mit geradlinigen Grenzen parallel den Kanten zu $(10\bar{1}0)$, z. T. mit krummlinigen, und bei dem regellosen Verlauf der letzteren und der

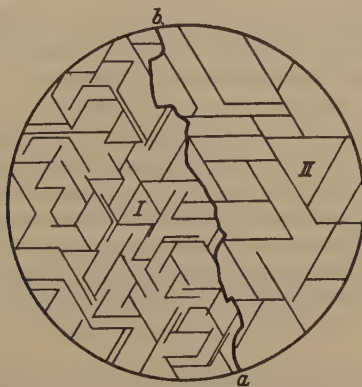
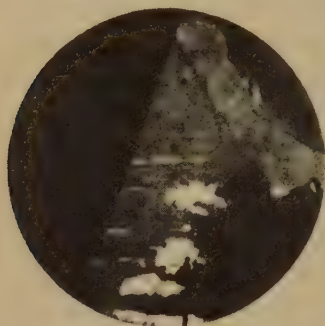


Fig. 14. Zinnwald. Schematische Darstellung einer geätzten Oberfläche (0001) im reflektierten Licht. Schweizergrenze ab ; links davon schmalere, rechts davon breitere enantiomorphe Anwachsschichten nach dem positiven Rhomboeder.

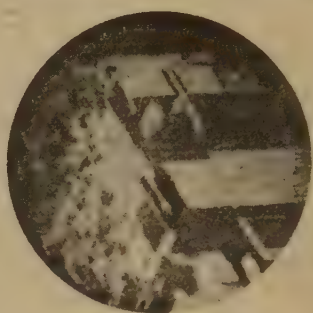
Feinheit der ersteren ist es nicht leicht, nach dem Schimmer der Ätzflächen den Bau zu entziffern, zumal ja jede Art von Ätzflächen (deren es nach Börner zwei gibt) schon am einfachen Kristall bei einer vollen Umdrehung der Platte in ihrer Ebene 3mal aufschimmert. Läßt man wie früher das Licht zunächst in einer Ebene $(11\bar{2}0)$ einfallen, so sind an manchen günstigen, räumlich aber meist nicht sehr ausgedehnten Stellen

1) Börner, N. Jb. Min. 7, 535. 1891.

nur zweierlei Felder I u. II mit krummlinigen Grenzen *ab* zu sehen, die der Zwillingsbildung nach $(10\bar{1}0)$ entsprechen, die Teile beiderseits der Grenze zeigen jetzt den größten Unterschied der Helligkeit, die in Parallelstellung befindlichen rechten und linken Teile jetzt den geringsten, sie sind in dieser Stellung nicht zu unterscheiden (Fig. 14



Phot. 7.



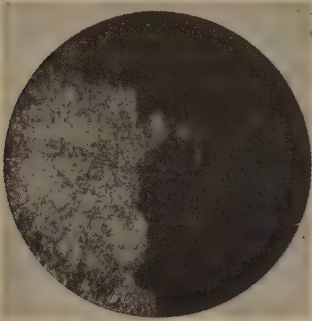
Phot. 8.

Phot. 7. Amethyst von Heimbach a. d. Nahe. Natürliche Rhomboederfläche geätzt, im schräg reflektierten Licht. Die Schweizergrenze verläuft sehr unregelmäßig zwischen den dunklen Teilen rechts unten und rechts oben (die zum positiven Rhomboeder gehören und in dem nicht mehr abgebildeten Teil dichte Streifung nach 4 und 5 tragen) und dem helleren Teil, der im übrigen links von einer Kante 2 begrenzt wird. Dieser Teil ist fein gestreift nach 1 infolge Aufbaus aus enantiomorphen Lamellen, die, wie man an den breiteren erkennt, lebhafter schimmern als der Hauptteil der negativen Rhomboederfläche. Größere enantiomorphe Teile mit zackigen unregelmäßigen Umrissen erscheinen unten links und weiter bis zur Mitte, auch rechts der Mitte, sie schimmern gleichzeitig mit den Streifen parallel 1. Auch nahe dem rechten Rand erscheinen kurze enantiomorphe Anwachsschichten. Alle diese Teile überschreiten nicht die Schweizergrenze. Vergr. 18 mal.

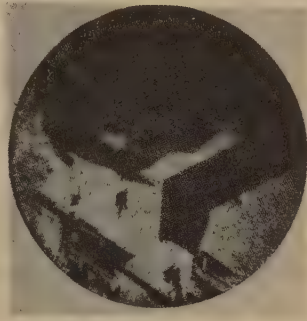
Phot. 8. Quarz von Zinnwald, verzwillingt nach Schweizer- und Brasilianer-Gesetz. Die etwa 4 mm im Durchmesser haltende Stelle aus einer geätzten Platte $\parallel (0001)$ im reflektierten, parallel einer Ebene $(10\bar{1}0)$ einfallenden Licht. Es sind nur die fast überall genau parallel der Kante zu $(10\bar{1}0)$ verlaufenden Grenzen der enantiomorphen Anwachsschichten sichtbar, nicht die Schweizergrenze (letztere verläuft durch die helle Fehlstelle wenig unterhalb der Mitte des Bildes. Vergr. 18 mal.

u. Phot. 9). Merkt man sich den Verlauf der Schweizergrenze und dreht die Einfallsebene um 30° , so verschwindet die Schweizergrenze, indem die nach $(10\bar{1}0)$ verzwillingten Individuen jetzt gleich hell schimmern, jedes Individuum zerfällt jetzt aber nach dem Schimmer in zahllose Streifen parallel den 3 Kanten zu $(10\bar{1}0)$, denn jetzt ist der Helligkeitsunterschied zwischen den enantiomorphen Anwachsschichten im Maximum (Phot. 8).

Phot. 10 zeigt eine andere Stelle derselben Platte in einer Stellung zwischen den beiden eben betrachteten; hier ist der Aufbau aus rechten und linken Schichten noch deutlich, aber der Verlauf der Schweizergrenze ist nur noch schwer zu verfolgen, er wird im Bilde im großen und ganzen noch dadurch angedeutet, daß die Anwachsschichten oben im Bilde viel feiner



Phot. 9.



Phot. 10.

Phot. 9. Dieselbe Stelle wie in 8, aber die Reflexionsebene ist um 30° im Uhrzeigersinne gegen 8 gedreht, also $\parallel (11\bar{2}0)$. Die Brasilianergrenzen sind nicht sichtbar, die Schweizergrenze deutlich.

Phot. 10. Eine andere Stelle derselben Platte wie 8 und 9, aber die Reflexionsebene liegt zwischen $(10\bar{1}0)$ und $(11\bar{2}0)$. Während man die Brasilianergrenzen infolge ihres geradlinigen Verlaufs leicht erkennt, ist es kaum möglich, der gleichzeitig sichtbaren, aber sehr unregelmäßigen Schweizergrenze zu folgen. Sie verläuft annähernd rechts-links durch die Mitte als Grenze zwischen den Teilen geringster und mittlerer Helligkeit. Beiderseits dieser Grenze ist (an dieser Stelle) auch die Lamellenbreite der beiden enantiomorphen Modifikationen verschieden, oberhalb kleiner, unterhalb größer. Vergr. 18 mal.

sind als unten und die Prüfung in den beiden oben betrachteten Hauptstellungen bestätigt die Andeutung, indem die breiteren Anwachsschichten des unterhalb der Schweizergrenze liegenden Individuums sich nicht in die feineren des oberhalb liegenden fortsetzen und umgekehrt. Die Anwachsschichten von Rechts- und Linksquarz werden also durch die Schweizergrenze beeinflusst, die Schweizergrenzen sind also nicht erst nach Beendigung des Wachstums entstanden, $t < 573^\circ$.

Neben den eben geschilderten sind aber auch gerade in den Zinnwalder Kristallen große Gebiete vorhanden, in denen die Deutung des Baues wegen der Feinheit der Lamellen oder wegen der komplizierten Durchwachsungen nach dem Schweizer Gesetz nicht gelingt.

Schweizer- und Brasilianergrenzen sind also bei allen untersuchten Bergkristallen mit enantiomorphen Anwachs-schichten und allen Amethysten nicht voneinander unab-hängig, man kann also daraus auf eine Entstehung der Schweizergrenze während des Wachstums, also auf trigo-nalen Quarz schließen, auch dann, wenn die charakteristi-schen Trapez- und Parallelogrammflächen und Oberflächen-zeichnung dies nicht verraten.

Dieser Umstand kann namentlich auch von Bedeutung werden für die Ermittlung der Entstehungstemperatur der magmatischen Quarze, denn es läßt sich zeigen, daß auch bei ihnen öfter als bisher angenommen wurde Parallelver-wachsungen enantiomorpher Quarze vorkommen.

Eingegangen den 12. April 1932.

The Structure of Potassium Dithionate $K_2S_2O_6$ and the Measurement of the Integrated Reflection from a Small Crystal.

By

G. V. Helwig, p. t. Manchester University.

(With 4 figures.)

Introduction. A structure for potassium dithionate $K_2S_2O_6$, has recently been put forward by Huggins and Frank¹). Prior to this publication the present writer had been investigating the compound and had arrived at a structure which, in its more important features, resembled that proposed by Huggins and Frank. In view however of certain discrepancies between the two structures it was thought worth while to give further and more detailed consideration to the problem using as far as possible quantitative X-ray methods. The structure put forward by Huggins and Frank contains certain inconsistencies in the application of space group criteria. In the present structure these inconsistencies are removed.

Owing to the fact that at first only small crystals of $K_2S_2O_6$ were available attempts were made to develop a method whereby quantitative results of sufficient value could be obtained in the absence of the large crystals usually employed in quantitative X-ray work. Later, when a large crystal was available, the earlier work was checked and found to be satisfactory. For convenience therefore the work is presented in two parts. In Part I the structure of $K_2S_2O_6$ is discussed and in Part II the method developed for quantitative work with small crystals is described.

Part I.

1. The structure proposed by Huggins and Frank.

The crystal belongs to the crystallographic class known as rhombohedral enantiomorphous. The structure is based on a unit cell of dimensions $a = 9.82 \text{ \AA}$, $c = 6.36 \text{ \AA}$ and the space group D_3^2 . There are three

1) Huggins and Frank, J. min. Soc. Am. **16**, 580. 1931.

2. The structure now proposed.

The unit cell and space group were originally discussed by W. H. Barnes and the author in a communication to the Canadian Journal of Research¹). It is not possible to distinguish between the space groups D_3^1 and D_3^2 by consideration of the plane spacings of a crystal alone. Huggins and Frank considered the possibility of developing a structure, based on each of these space-groups in turn, which would satisfy the observed intensities of reflection and were led to eliminate D_3^1 . It is possible however to distinguish between D_3^1 and D_3^2 in an instructive and simple manner. Consideration of the diagrams of both space-groups D_3^1 and D_3^2 (Fig. 3) show that in D_3^1 a digonal axis is parallel to the plane (1120) while in D_3^2 it is parallel to (1010). An examination of the external form of a suitable crystal is sufficient to fix the positions of the digonal axes and a determination of the spacings of the planes parallel to the digonal and trigonal axes made by means of the ionization spectrometer will differentiate between (1120) and (1010). In this way it was found possible to identify the space group of $K_2S_2O_6$ with D_3^2 .

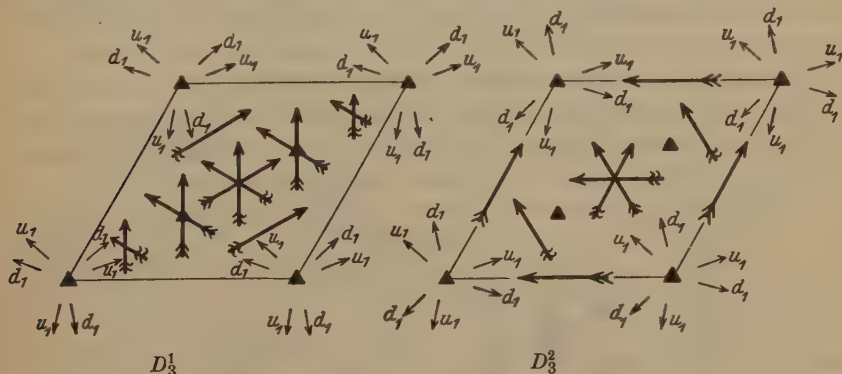


Fig. 3. Diagrams of space-groups.

Denoting the coordinates of a typical atom in the unit cell by $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ where

$$\theta_1 = \frac{2\pi x}{a}$$

$$\theta_2 = \frac{2\pi y}{a}$$

$$\theta_3 = \frac{2\pi z}{c}$$

1) Barnes and Helwig, Can. J. Research 4, 565. 1931.

the resulting structure factor for the crystal planes (hki), planes of the zone $[0001]$ is

$$\begin{aligned} \Sigma 2A h k \left[\cos(h+k) \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \cos(h-k) \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right. \\ + \cos(h+k) \frac{2\theta_1 - \theta_2}{2} \cos(h-k) \frac{\theta_2}{2} + \cos(h+k) \frac{2\theta_2 - \theta_1}{2} \cos(h-k) \frac{\theta_1}{2} \\ + \sin(h+k) \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \cos(h-k) \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} + \sin(h+k) \frac{-2\theta_1 + \theta_2}{2} \cos(h-k) \frac{\theta_2}{2} \\ \left. + \sin(h+k) \frac{-2\theta_2 + \theta_1}{2} \cos(h-k) \frac{\theta_1}{2} \right] \end{aligned}$$

where the summation is taken over all sets of atoms in the unit cell.

We have to place three molecules in the unit cell, an atom in the general position being transformed into six by symmetry operations. If we assume S_2O_6 groups these groups must possess some elements of symmetry and occupy special positions in the unit cell. If we further assume that the six oxygen atoms of the S_2O_6 group are structurally similar and so also are the two sulphur atoms we are led to the provisional arrangement shown in Fig. 1 — this is the form finally found. Other associated forms could be conceived which result from the rotation of one SO_3 group relative to the other about the common axis joining the S atoms. These were however ruled out in the analysis. The K atoms may lie in general positions or may be of two kinds and lie on digonal axes.



Fig. 4. Projection of unit cell of $K_2S_2O_6$ on (0001) . For explanation of details of figure see fig. 2. The two S_2O_6 groups whose projections are shown in full may be rotated in opposite senses about their $S-S$ axes without changing the symmetry of the structure.

The second possibility was found correct by a consideration of the intensities of reflection. With the help of these assumptions and the concept of interatomic distances it is not difficult to deduce an arrangement which satisfies the available experimental data. This structure is illustrated in Fig. 4 which is a projection of the unit cell on (0001). This figure should be compared with that of Huggins and Frank (Fig. 2). We see that the atomic pattern in Fig. 4 possesses a higher symmetry than that in Fig. 1.

Results.

The intensities of the (000 l) spectra were obtained by measurement of the reflections from a large (0001) crystal face while the intensities of spectra from planes about the (0001) zone were obtained by measurement of intensities of reflections transmitted through a ground crystal slip.

The parameters of representative atoms are given in Table I.

Table I.

Coordinates of typical atoms in the $K_2S_2O_6$ lattice.

Atom	x/a	y/a	z/c	Atom	x/a	y/a	z/c
<i>O</i>	.18	.09	.22	<i>K</i>	.39	.39	0
<i>O</i>	.48	.24	.65	<i>S</i>	0	0	.16
<i>O</i>	.58	.42	.21	<i>S</i>	2/3	1/3	.27
<i>K</i>	.31	0	.50	<i>S</i>	2/3	1/3	.59

The comparison between experimental and calculated structure factors is given in Table II.

Table II.

Comparison of calculated and observed structure factors.

Plane	F calc.	F obs.	Plane	F calc.	F obs.	Plane	F calc.	F obs.	Plane	F calc.	F obs.
(1000)	1	—	(0004)	53	41	(12 $\bar{3}$ 0)	22	20	(25 $\bar{7}$ 0)	49	40
(2000)	7	7	(0005)	25	24	(24 $\bar{6}$ 0)	15	20	(27 $\bar{9}$ 0)	18	15
(3000)	70	52	(0006)	26	23	(36 $\bar{9}$ 0)	36	31	(34 $\bar{7}$ 0)	14	14
(4000)	4	6	(0007)	2	—	(48 $\bar{1}$ 20)	9	trace	(35 $\bar{8}$ 0)	9	17
(5000)	15	13	(0008)	15	18	(1340)	19	35	(45 $\bar{9}$ 0)	16	27
(6000)	45	44	(11 $\bar{2}$ 0)	52	47	(26 $\bar{8}$ 0)	6	—	(47 $\bar{1}$ 10)	17	21
(7000)	10	16	(22 $\bar{4}$ 0)	7	10	(39 $\bar{1}$ 20)	23	15	(56 $\bar{1}$ 10)	5	—
(8000)	13	10	(33 $\bar{6}$ 0)	108	45	(14 $\bar{5}$ 0)	16	17	(57 $\bar{1}$ 20)	9	—
(9000)	30	11	(44 $\bar{8}$ 0)	62	31	(15 $\bar{6}$ 0)	18	23	(58 $\bar{1}$ 30)	23	23
(0001)	16	10	(55 $\bar{1}$ 00)	26	24	(16 $\bar{7}$ 0)	22	24			
(0002)	16	18	(66 $\bar{1}$ 20)	20	15	(17 $\bar{8}$ 0)	20	38			
(0003)	11	12	(77 $\bar{1}$ 40)	30	14	(23 $\bar{5}$ 0)	12	31			

The theoretical and experimental structure factors for (3360) and (4480) show rather large discrepancies. Both the theoretical and experimental determinations of the F values were checked carefully and there seems no doubt that both are essentially correct. For example, as an independent means of checking the experimental work, a powder photograph of $K_2S_2O_6$ was taken and the intensities of (3360) and the neighbouring lines were compared. The results obtained agreed with the results previously deduced from ionisation spectrometer measurements. While these discrepancies seem too large to be accounted for by inaccuracy of experimental work and theory, the agreement of the results for the other planes is sufficiently good to indicate that the structure is not essentially different from that proposed. A small adjustment to the structure is perhaps still necessary.

Part II.

Integrated reflection from a small crystal.

Theory. The energy dE reflected by a small crystal of volume dV is given by

$$dE = \frac{I_0}{\omega} Q dV$$

where I_0 is the intensity of incident beam,

ω is the angular velocity of rotation of the crystal,

$$Q = \frac{N^2 e^4 \lambda^3}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}$$

as given in the usual formulae for intensities of reflection from a crystal¹).

If the element dV lies in the interior of the crystal the reflected rays have to traverse a path of total length x , say, within the crystal. The energy reflected by the element is then reduced to

$$dE = \frac{I_0}{\omega} Q e^{-x} dV.$$

The energy reflected by the whole crystal is thus

$$E = \frac{I_0}{\omega} Q \int e^{-x} dV$$

where the integral is taken throughout the whole volume of the crystal. Let us denote the value of this integral by k . We may then write

$$\frac{E\omega}{I_0} = P_s = kQ$$

where P_s is the integrated reflection from a small crystal.

1) See for example the paper by Bragg and West, Z. Krist. 69, 123. 1928.

In calculating the factor k it is necessary in general to consider many types of path of X-rays through the crystal and unless the crystal has some simple geometrical shape the calculation becomes very laborious. In the present case the crystal was given the form of a rectangular parallelepiped of edges abc , reflections being taken from the face (ab) . If the edge a is set parallel to the axis of rotation of the crystal and to the slits then k has the value

$$k = \frac{a \sin \theta}{2\mu} \left(\frac{\cos \theta}{\mu} + b \right) + e^{-\mu b \sec \theta} \left[a b (c - .75 b \tan \theta - \frac{\sin \theta}{\mu} - \frac{a \cos \theta \sin \theta}{2\mu^2}) \right]$$

provided that $c > b \tan \theta$.

θ is the reflecting angle of the crystal,

μ is the coefficient of absorption.

In order to measure P , the intensity I_0 of the incident X-ray beam must be expressed in the same units as $E\omega$. To do this use may be made of a known integrated reflection such as that from the (200) plane of rock salt.

We have then

$$\frac{E\omega}{AI_0} = P_{(200)NaCl}.$$

A is the cross section area of the beam. A may be measured by exposing a photographic plate to the beam for a few seconds and measuring the area of the resulting blackened spot.

Experimental. A small crystal of $K_2S_2O_6$ was ground to the form of a rectangular parallelepiped of edges

$$a = 0.169 \text{ cm}$$

$$b = 0.094 \text{ cm}$$

$$c = 0.063 \text{ cm}$$

where the face (ab) was the (0001) plane. The absorption coefficient of the crystal for $Rho. K_\alpha$ radiation was measured and found to be 12.

The crystal was set up with the edge a parallel to the axis of rotation of the spectrometer and measurements of the integrated reflection were made for various orders of the (0001) spectrum. In Table III is given F values calculated from these observations along with a set obtained by reflection in the usual way from an extended face.

Table III.

Structure factors of (000*l*) planes, measured with crystals of different shape.

Plane	(0001)	(0002)	(0003)	(0004)	(0005)	(0006)	(0007)	(0008)
$k \times 10^4$	3.4	3.4	3.5	3.6	3.7	3.9	4.0	4.1
F (small crystal)	16	22	12	52	32	27	—	23
F (extended face)	10	18	12	41	24	23	—	18

The agreement between the values arrived at by both methods is very satisfactory and demonstrates that, in such cases where the material is available only in the form of small crystal, the method outlined above can be depended upon to provide a set of absolute F values which will be quite satisfactory for the determination of crystal structures.

When using this method it might be convenient to use a standard in the form of a small crystal. In choosing such a standard it would clearly be preferable to choose one in which the effects of extinction are small. For example a standard of iron pyrites (FeS) might be preferable to one of rock salt ($NaCl$). Some preliminary observations by the author suggest this.

In conclusion the author wishes to express his best thanks to Professor W. L. Bragg, F. R. S. and Dr. West for their interest and advice throughout the course of the work, and also to Dr. H. E. Buckley for his assistance in the growing of crystal specimens.

The work was rendered possible by the award to the author of the Moyse Travelling Scholarship by the Faculty of Arts and Science, McGill University.

Summary.

A solution for the structure of potassium dithionate has been proposed and compared with one recently put forward by Huggins and Frank. Certain inconsistencies in the structure given by Huggins and Frank are now removed and the structure established by quantitative X-ray examination. In addition a satisfactory method of obtaining quantitative X-ray data with small crystals is described.

Physics Laboratory, Victoria University Manchester.

Received July 7th, 1932.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Sur les propriétés optiques des carbonates.

Par Henri Brasseur (Liège).

Les biréfringences élevées des carbonates neutres des groupes de la calcite et de l'aragonite ont été expliquées quantitativement avec une bonne approximation par W. L. Bragg (1) à partir de la forme particulière du groupe CO_3 et de renseignements expérimentaux relatifs aux structures de ces composés.

On peut interpréter de la même façon les biréfringences d'un certain nombre de composés analogues (nitrates d'éléments monovalents, borates d'éléments trivalents . . .) d'ailleurs isomorphes soit à la calcite, soit à l'aragonite, suivant que le diamètre de l'ion métallique est inférieur ou supérieur à 2,12 Å (2). Le signe négatif et la forte biréfringence de ces minéraux proviennent d'une part de la différence de comportement du groupe plan XO_3 suivant que le vecteur électrique de l'onde incidente est parallèle ou perpendiculaire au plan du groupe, d'autre part, du parallélisme de tous les groupes CO_3 dans la structure.

D'une façon générale, l'existence dans un cristal de groupes plans formés d'au moins quatre ions implique le signe optique négatif de ce cristal chaque fois que tous les groupes sont parallèles tandis que le signe optique positif peut être mis en relation avec l'existence de groupes linéaires accusés dus à des liaisons de grande énergie. Cette opinion a déjà été exprimée par W. A. Wooster (3) qui l'a formulée comme conclusion d'une étude systématique des propriétés optiques en relation avec les structures des minéraux.

Il est intéressant de remarquer que, dans le cas particulier des carbonates, on peut, comme l'a montré W. L. Bragg, obtenir les indices de réfraction et, par suite, la biréfringence des minéraux en utilisant pour le calcul la formule classique de Lorentz-Lorenz et en attribuant au groupe CO_3 la réfractivité ionique 10,88 ou 8,38 suivant que le vecteur électrique de l'onde lumineuse est parallèle ou perpendiculaire au plan du groupe. L'application de ce processus peut également permettre de préciser dans une certaine mesure les positions des groupes CO_3 dans les structures inconnues de carbonates pourvu que l'on connaisse les indices de réfraction de ces derniers. La note suivante est le résultat d'une tentative dans ce sens.

La validité des conclusions qu'on y trouvera repose sur l'exactitude des suppositions suivantes:

1. Le groupe CO_3 conserve une forme et des dimensions invariables quel que soit le carbonate.
2. La formule de Lorentz-Lorenz est applicable à tous les carbonates dans les conditions indiquées par W. L. Bragg (4).
3. La réfractivité ionique de tout autre groupe peut être considérée comme indépendante des positions relatives du groupe et du vecteur électrique de l'onde incidente.

Le principe des déductions est le suivant.

Crystal	Réfractivités ioniques utilisées	Densités utilisées	n_g mesuré	n_m mesuré	n_p mesuré	n_{\perp} n_{\parallel}	Signe optique	Birefringence mesurée	Birefringence calculée	Conclusions et observations
NH_4HCO_3	$I_{NH_4^+} = 4,10$ $I_{H^+} = 0$	4,57	4,554	4,536	4,423	4,440 4,507	—	432	97	Tous les groupes CO_3 sont parallèles (7)
$NaHCO_3$	$I_{Na^+} = 0,74$ $I_{H^+} = 0$	2,22	4,586	4,500	4,380	4,396 4,528	—	206	432	« « CO_3 « «
$BaCa(CO_3)_2$	$I_{Ba^{++}} = 5,24$ $I_{Ca^{++}} = 1,99$	3,66	4,686	4,684	4,525	4,508 4,636	—	464	428	« « CO_3 « «
Li_2CO_3	$I_{Li^+} = 0$	2,40	4,572	4,567	4,428	4,396 4,530	—	444	434	« « CO_3 « «
$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	$I_{Na^+} = 0,74$ $I_{H_2O} = 4,06$	4,55	4,524	4,506	4,420	4,264 4,320	—	404	56	« « CO_3 « «
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	$I_{Na^+} = 0,74$ $I_{H_2O} = 4,06$	4,46	4,440	4,425	4,405	4,430 4,45	—	35	20	Densité du cristal douteuse.
$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	$I_{Mg^{++}} = 0,44$ $I_{H_2O} = 4,06$	4,85	4,526	4,501	4,412	4,430 4,496	—	414	66	?
$(MgOH)_2CO_3 \cdot 3H_2O$	$I_{Mg^{++}} = 0,44$ $I_{H_2O} = 4,06$	2,02	4,557	4,534	4,489	4,510 4,562	—	68	52	Tous les groupes CO_3 sont parallèles.
$(MgOH)_2Mg_2(CO_3)_2 \cdot 3H_2O$	$I_{Mg^{++}} = 0,44$ $I_{H_2O} = 4,06$	2,45	4,540	4,530	4,527	4,466 4,552	+	43	86	« « CO_3 « «
$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	$I_{Pb^{++}} = 9,93$ $I_{OH^-} = 3,8$	6,14	2,09	2,09	4,94	4,80 4,90	—	450	402	Les groupes CO_3 ne sont pas parallèles.
$Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$	$I_{Na^+} = 0,74$ $I_{Ca^{++}} = 1,99$ $I_{H_2O} = 4,06$	2,35	4,575	4,509	4,504	4,463 4,562	+	71	99	Tous les groupes CO_3 sont parallèles.
$Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$	$I_{Na^+} = 0,74$ $I_{Ca^{++}} = 1,99$ $I_{H_2O} = 4,06$	4,96	4,523	4,517	4,444	4,462 4,531	—	78	69	Les groupes CO_3 ne sont pas parallèles.
$(La, Dy, Ce)_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	$I_{La^{++}} = 6,05$ $I_{H_2O} = 4,06$	2,70	4,643	4,587	4,52	4,538 4,607	—	93	69	Tous les groupes CO_3 sont parallèles.
$CaCO_3 \cdot 6H_2O$	$I_{Ca^{++}} = 1,99$ $I_{H_2O} = 4,06$	4,785	4,545	4,535	4,460	4,451 4,55	—	85	40	« « CO_3 « «

1) n_{\perp} = indice de réfraction lorsque le vecteur électrique de l'onde est perpendiculaire au plan du groupe CO_3 , n_{\parallel} = indice de réfraction lorsque le vecteur électrique de l'onde est parallèle au plan du groupe CO_3 .

D'une part, on connaît les propriétés optiques d'un certain nombre de carbonates de structures inconnues (4) et (5).

D'autre part, on peut calculer la biréfringence maximum possible d'un carbonate comme différence des indices de réfraction maximum et minimum calculés dans l'hypothèse où tous les groupes CO_3 sont parallèles.

La comparaison des biréfringences mesurée et calculée permet d'affirmer que tous les groupes CO_3 sont parallèles entre eux et perpendiculaires à une même direction connue chaque fois que la biréfringence calculée est approximativement égale ou inférieure à la biréfringence mesurée.

Dans la formule utilisée pour le calcul des indices de réfraction,

$$R = \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

on connaît M poids moléculaire du composé et d sa densité. R est connu comme somme des réfractivités ioniques des divers groupes constituants, réfractivités qui sont elles-mêmes connues (6) ou peuvent aisément se calculer à partir des propriétés physiques de composés convenables.

Le tableau suivant donne les valeurs des biréfringences mesurées et des biréfringences calculées pour la longueur d'onde $\lambda = 5893 \text{ \AA}$.

Les conclusions sont indiquées dans la dernière colonne de ce tableau. Comme la biréfringence calculée est moins affectée que les indices par une incertitude sur l'une quelconque des données utilisées dans la formule ci-dessus, ces conclusions sont valables malgré la grossièreté relative de l'accord entre les indices calculés et les indices mesurés. Elles le sont a fortiori lorsque, comme c'est le cas pour plusieurs des cristaux étudiés, la biréfringence calculée est nettement inférieure à la biréfringence mesurée.

Il va de soi que lorsque les groupes CO_3 sont tous parallèles l'un à l'autre, ils sont nécessairement perpendiculaires à la direction correspondant à l'indice n_p du cristal.

1. W. L. Bragg, The Refractive Indices of Calcite and Aragonite. Pr. Roy. Soc. Série A 105, 370—386. 1924.
2. V. M. Goldschmidt et H. Hauptmann, Isomorphie von Boraten und Karbonaten. Nachr. Gött. Ges. Math.-physik. Klasse 53. 1932.
3. W. A. Wooster, On the relation between double refraction and crystal structure. Z. Krist. 80, 495—503. 1931.
4. A. N. Winchell, The optic and microscopic characters of artificial minerals. University of Wisconsin Studies in Science No. 4, Madison 1927.
5. C. Hintze, Handbuch der Mineralogie 1, 34. 1930.
6. J. A. Wasastjerna, On the Refraction Equivalents of Ions. Commentationes physico-mathematicae 1, Communication No. 37. 1922—1923.
7. R. C. L. Mooney, Crystal structure of ammonium bicarbonate. Physic. Rev. 39, 861. 1932.

Reçu le 25 juillet 1932.

Blaue *Na-W*-Bronze.

Von W. F. de Jong und H. J. Stek.

Im Anschluß an die früheren Untersuchungen über reguläre *Na-W*-Bronzen¹⁾ wurde versucht, kristallographische Daten über die blaue Bronze zu erhalten. Der Habitus dieser Bronze ist nadel- bis säulenförmig, oft mit rechteckigem Durchschnitt; die Kristalle erscheinen im Erzmikroskop doppelbrechend.

Die blaue Bronze bildet sich bei schwächerer Reduktion mit Wasserstoff, Zink und anderen Reduktionsmitteln. Die Analyse ist nahezu in Übereinstimmung mit der Brunnerschen, so daß die Formel vielleicht $Na_2(WO_3)_5$ geschrieben werden darf²⁾.

Eine Pulveraufnahme mit Röntgenstrahlen zeigt, daß die Struktur der blauen Bronze wesentlich verschieden ist von derjenigen der regulären Bronzen. Drehaufnahmen eines Säulchens in der Richtung der längeren Achse ergeben eine absolute Achsenlänge von 3,80 Å, also fast gleich der Würfelkante der regulären Bronzen ($a_0 = 3,83$ Å).

In der zur Säulenhauptachse senkrechten Richtung werden in zwei zueinander senkrechten Richtungen Identitätsabstände von 17,5 Å gemessen. Die Aufnahmen in diesen Richtungen sind völlig identisch, woraus folgt, daß die Kristalle zum tetragonalen System gehören. Die Zelle hat die Dimensionen:

$$a = 17,5 \text{ Å}$$

$$c = 3,80 \text{ Å}$$

$$\frac{c}{a} = 0,217.$$

Übereinstimmend mit diesen Daten wird in den Richtungen der Diagonalen der Grundebene ein Identitätsabstand von 12,4 Å gemessen. Beobachtete Formen sind Deuteroprisma und Basis-Pinakoïd.

Die Dichte wurde zu 7,3 bestimmt³⁾. Außer den regulären und tetragonalen Formen wurden keine Bronzen aufgefunden.

Wir verdanken der Glühlampenfabrik »V.I.R.« in Rotterdam ihre Unterstützung der Untersuchungen.

Delft. Mineralogisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Eingegangen den 7. Juli 1932.

1) Z. Krist. 81, 314. 1932.

2) Brunner, Diss. Zürich 1903.

3) Physica 12, 1932.

Zur Struktur des Bleiformiats $Pb(HCOO)_2$.

Von F. Halla und L. Zimmermann in Wien.

Untersuchung der Substanz mittels Drehkristall-, Weißenberg- und Laueaufnahmen bestätigte vollinhaltlich die Ergebnisse von Nitta¹⁾.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
N.	6,52	8,75	7,44 Å
H. u. Z.	6,50	8,75	7,50 Å

Raumgruppe V^4 , 4 Moleküle im Elementarkörper. Der negative piezoelektrische Effekt bildet demgegenüber keinen wirklichen Einwand.

Auffallend war bei den Weißenbergaufnahmen, daß die nachstehenden Flächentypen fast vollkommen ausgelöscht waren:

$$\begin{aligned} (u0u) &\text{ bis auf } (501) \\ (u0g) & \\ (0ug) & \text{ « } \text{ « } (076) \\ (0gu) & \text{ « } \text{ « } (029)^2 \end{aligned}$$

Es lag nahe, diese quasi-systematischen Auslöschungen dem Raumgitter der Bleiatome für sich zuzuschreiben, deren Streuvermögen ja das aller übrigen Komponenten der Verbindung bei weitem überwiegen muß. Nach den Auslöschungskriterien von Hermann kommen diese Auslöschungen den Raumgruppen C_{2v}^2 und V_h^{16} zu. Erstere hat keine Beziehung zur tatsächlich festgestellten Raumgruppe V^4 , wohl aber ist letztere ein Untergruppe von V_h^{16} . Damit ist für das Gitter der Pb -Atome die holoadrische Raumgruppe sichergestellt; dem Teilgitter eignet also eine höhere Symmetrie als dem Gesamtgitter, ein Fall, der nicht vereinzelt dasteht³⁾.

Von den für die Unterbringung der Pb -Atome zur Verfügung stehenden vierzähligen Punktlagen kommen die Symmetriezentren nicht in Betracht; ihre Besetzung würde weitere Auslöschungen, wie die von $(gu0)$, $(g0u)$, $(0uu)$ erfordern, was der Beobachtung widerspräche. Bleibt sonach nur die Punktlage mit 2 Freiheitsgraden

$$uv\frac{1}{4} \quad \bar{u}\bar{v}\frac{3}{4} \quad \bar{u} + \frac{1}{2}, v + \frac{1}{2}, \frac{1}{4} \quad u + \frac{1}{2}, \bar{v} + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$$

auf den Spiegelebenen. Die Bleiatome sind also hier spiegelbildsymmetrisch.

Aus den visuell geschätzten Intensitäten⁴⁾ J ergibt sich der absolute Betrag der geometrischen Strukturamplitude, $|S|$ gef. nach der Formel

$$|S| \sim \left(I \cdot \frac{2 \cos \theta \sin^2 \theta}{1 + \cos^2 2\theta} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{F},$$

1) I. Nitta, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo 9, 151. 1928.

2) Festgestellt in einer Laueaufnahme nach (010).

3) L. Egartner, F. Halla und R. Schacherl, Z. physikal. Ch. (B) 18, 189. 1932.

4) Vorgangsweise nach J. M. Robertson, Pr. Roy. Soc. (A) 118, 709. 1928.

wobei für F der Atomfaktor des Pb^{11} verwendet wurde. Unter $|S|$ ber. sind die nach $S = 4 \cos 2\pi hu$ bzw. $4 \cos 2\pi kv$ berechneten Werte (unter Weglassung des unwesentlichen Faktors 4) angegeben, wobei als Parameter die die beste Übereinstimmung ergebenden Werte $u = \frac{1}{6}$ bzw. $\frac{1}{12}$ und $v = \frac{1}{6}$ bzw. $\frac{1}{12}$ eingesetzt sind. Die Entscheidung zwischen den durch wechselseitige Kombination dieser Werte sich ergebenden Möglichkeiten ermöglicht sich durch ihre Prüfung am Intensitätengang der 3 niedersten Ordnungen von (301), der nur mit

$$u = \frac{1}{6}, v = \frac{1}{12} \quad \text{oder} \quad u = \frac{1}{12}, v = \frac{1}{12}$$

verträglich ist. Zur endgültigen Entscheidung reichen weder die Genauigkeit der Intensitätsschätzung noch die obiger Formel zugrunde liegenden theoretischen Annahmen hin. Welche Diskrepanzen in dieser Richtung zu erwarten sind, lehrt der Vergleich zwischen $|S|$ gef. und $|S|$ ber. in Tabelle I.

Für den einigermaßen wahrscheinlicheren Fall $u = v = \frac{1}{12}$ ergeben sich für die Pb -Atome folgende Lagen:

$$\frac{1}{12}, \frac{1}{12}, \frac{1}{4}; \quad \frac{11}{12}, \frac{11}{12}, \frac{3}{4}; \quad \frac{5}{12}, \frac{7}{12}, \frac{1}{4}; \quad \frac{7}{12}, \frac{5}{12}, \frac{3}{4}.$$

Als Abstand r eines Pb -Atoms vom nächstgelegenen Symmetriezentrum erhalten wir

$$r = \left[\left(\frac{a}{12} \right)^2 + \left(\frac{b}{12} \right)^2 + \left(\frac{c}{4} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = 2,06 \text{ \AA}.$$

Wären die Pb -Atome unverbunden, so würde dieser Wert dem Wirkungsradius entsprechen, der für das Pb -Atom zu 1,74, für das Pb^{++} -Ion zu 1,32 \AA angegeben wird²⁾.

Tabelle I.
Intensitäten.

Reflex	Intensität	S gef.	S ber.
(020)	60	0,2	0,5
(040)	80	0,5	0,5
(060)	100	1,1	1,0
(080)	16	0,7	0,5
(0, 10, 0)	12	0,8	0,5
(200)	100	0,3	0,5
(400)	8	0,5	0,5
(600)	100	1,8	1,0
(800)	16	1,0	0,5

Wien, Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule.

Eingegangen am 19. Juli 1932.

1) R. W. James und G. W. Brindley, Z. Krist. 78, 470. 1931.

2) V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsges. 7, 53. 1926.

Praktische Auswertungshilfsmittel für Feinstrukturuntersuchungen¹⁾.

Von M. v. Schwarz und O. Summa (München).

Zusammenfassung: Nach einer kurzen Besprechung der bisher bekannt gewordenen Auswertungsverfahren wird ein Nomogramm für das hexagonale und das tetragonale Kristallsystem beschrieben, das eine vielfältige Anwendung gestattet.

Die Auswertung von Feinstrukturaufnahmen, Schichtliniendiagrammen usw. ist mit sehr viel Rechenarbeit verbunden. Es ist deshalb verständlich, daß schon wiederholt graphische Lösungsverfahren veröffentlicht wurden, welche die Rechenarbeit verringern, ja sogar ganz umgehen sollten.

Es sei hier nur auf die graphischen Verfahren von A. W. Hull und W. P. Davey²⁾ hingewiesen. Sie verwandten ein logarithmisches Koordinatensystem. Aber diese Veröffentlichung erfolgte in einem derartig kleinen Maßstab, daß zahlreiche Reflexionspunkte in einem Gewirr von Linien nicht genügend identifiziert werden können.

W. Eulitz³⁾ beschrieb ein Projektionsverfahren für das kubische Kristallsystem. Der Grundgedanke dieses Verfahrens läßt sich aber nur für spezielle Fälle auf das tetragonale und auf das hexagonale Kristallsystem übertragen.

E. Schneider⁴⁾ beschrieb ein System geordneter Linien, die er zu einer in ihrem Aufbau sehr komplizierten Auswertungsmaschine vereinigen will.

Im folgenden soll nun ein graphisches Auswertungsverfahren dargestellt werden, das die Rechenarbeit auf ein Minimum herabdrückt und gleichzeitig zahlreiche Sonderanwendungen gestattet.

Die Gleichungen für das kubische, tetragonale und hexagonale Kristallsystem in quadratischer Form lauten:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \dots \quad (1)$$

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2) \dots \quad (2)$$

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} [\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + h k) + \frac{a^2}{c^2} l^2] \dots \quad (3)$$

Diese Gleichungen lassen sich nun in folgender allgemeiner Form schreiben:

$$y = A (B + Cx). \quad (4)$$

Die graphische Darstellung dieser Gleichung erfolgt im halblogarithmischen Koordinatensystem, wobei die Konstanten B und C als Parameter von Kurvenscharen auftreten. Diese Konstanten sind ja nur von den Millerschen Indizes abhängig. Die Produkte $A \times B$ und $A \times C \times x$ sind

1) Autorenreferat über: Folge 6 der »Forschungsarbeiten über Metallkunde und Röntgenmetallographie«. Verlag Fritz und Joseph Vogelrieder, München u. Leipzig 1932. 2) Physic. Rev. 17, 549. 1921. 3) Z. Physik 64, 452/57. 1930.

4) Z. Krist. 78, 503/10. 1931.

dann, bei logarithmisch unterteilter Abszisse durch Addition von Strecken darstellbar. Die Ordinaten tragen die gleichmäßige Unterteilung für das Achsenverhältnis, entsprechen also der Variablen x in der Gleichung (4).

Für möglichst zahlreiche Kombinationen von speziellen hkl -Werten werden Kurven in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis entworfen, während

man zweckmäßig die Konstante $A = \frac{\lambda^2}{4a^2} = 1$ setzt. Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, daß man $\lambda = 2 \text{ \AA}$ und $a = 1 \text{ \AA}$ setzt.

Behält man diese soeben angenommenen Werte bei, dann besteht zwischen 2 Ablenkungswinkeln ϑ_1 und ϑ_2 , auf Grund der Braggschen Gleichung folgende Beziehung:

$$\sin^2 \vartheta_2 = \frac{a_1^2 \lambda_2^2}{\lambda_1^2} \cdot \frac{1}{a_2^2} \sin^2 \vartheta_1 \dots \quad (5)$$

Der Netzebenenabstand d der Braggschen Gleichung ist ja proportional der Gitterkonstanten a . Die verwendeten Symbole bedeuten dabei im einzelnen:

$$a_1 = 1 \text{ \AA} \qquad \lambda_2 = 2 \text{ \AA}.$$

a_2 und λ_2 sind Gitterkonstante und Wellenlänge, die beliebige praktisch auftretende Werte annehmen können.

Die Gleichung (5) hat auf der rechten Seite 3 Faktoren, die durch die Schreibweise dieser Gleichung deutlich hervortreten. Bei Verwendung eines logarithmischen Maßstabes kann aus den Faktoren durch ihre Darstellung als Strecke leicht das Produkt gebildet werden. Man kann also genau wie

bei einem Rechenschieber verfahren. Die Division $\frac{a_1^2 \lambda_2^2}{\lambda_1^2} : a_2^2$ wird also

dadurch ausgeführt, daß man die beiden im logarithmischen Maßstab dargestellten Werte übereinander zur Deckung bringt und dann die Multiplikation mit $\sin^2 \vartheta_1$ ausführt; $\sin^2 \vartheta_1$ hängt ja lediglich vom Achsenverhältnis und von den Netzebenenindizes ab, denn die Konstante $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ der Gleichungen

(1), (2) und (3) wurde ja gleich 1 gesetzt.

Auf Einzelheiten kann hier natürlich nicht näher eingegangen werden, sondern es muß auf das Original verwiesen werden. Es sind dort Nomogramme für das hexagonale und für das tetragonale Kristallsystem entworfen worden. Von den Erläuterungen, die den Nomogrammen beigelegt sind, sei nur das Beispiel erwähnt, wie man die umständliche Umrechnung für die Ablenkungswinkel desselben Materials, aber bei verschiedenen Wellenlängen umgehen kann. Man kann die Ablenkungswinkel in einer besonders mitgelieferten Skala direkt ablesen. Wesentlich ist es, daß die Nomogramme in einem so großen Maßstab hergestellt wurden¹⁾, daß die nötige Genauigkeit damit leicht und sicher erzielt werden kann.

Weiterhin sind neben zahlreichen anderen Rechenhilfsmitteln erstmalig Sinusquadrattabellen und deren Logarithmen hier veröffentlicht. Diese Tafeln sind von 6 zu 6 Bogenminuten auf 5 Dezimalen genau berechnet und so weit abgeglichen, daß die Differenzen zweier aufeinander folgender Werte regelmäßig wandern.

Eingegangen den 11. Juli 1932.

1) Die Nomogramme sind etwa je 50×110 cm groß.

Die kristallographischen Verhältnisse einiger Methyl-glucosen.

Von El. v. Szádeczky in Sopron (Ungarn).

(Mit 2 Textfiguren.)

4-Monomethyl-d-glucose-dibenzylmercaptopal.

Diese Verbindung wurde durch Eugen Pacsu dargestellt und im Jahre 1924 als Trimethyl-d-glucose-dibenzylmercaptopal beschrieben (1—2). Die Konstitution hatte sich später als 4-Monomethyl-glucose-dibenzylmercaptopal herausgestellt (s. Brigl, Schinle, Levene, Pacsu (3—7) und insbesondere Schinle (8)).

Zur Messung dienten die von Pacsu im Jahre 1924 aus alkoholischer Lösung dargestellten Kristalle. Schmelzp. 96° , nach Schinle 98° (ursprünglich wurde $73\text{--}74^{\circ}$ angegeben).

Monoklin (prismatisch?)

$$a : b : c = 1,8230 : 1 : 1,8467 \quad \beta = 100^{\circ} 50'.$$

Gut ausgebildete, nach $\{001\}$ tafelige, pseudohexagonale Einzelkristalle von 1—2 mm Dicke und hauptsächlich 3—4 mm Kantenlänge (Fig. 1).

Wichtigste Formen:

$$\begin{aligned} c &= \{001\} \\ a &= \{100\} \\ u &= \{221\} \\ u' &= \{2\bar{2}1\} \end{aligned}$$



Fig. 1.

Winkelwerte:	beob.	ber.	Grundwerte
(100) : (001)	$79^{\circ} 10'$	—	
(001) : (221)	$71^{\circ} 33'$	—	
(100) : (221)	$59^{\circ} 30'$	—	
(001) : (110)	—	$84^{\circ} 44,5'$	
(001) : ($\bar{1}10$)	—	$95^{\circ} 15,5'$	
(001) : (201)	—	$55^{\circ} 14,5'$	
(001) : ($\bar{2}01$)	—	$72^{\circ} 42'$	
(001) : (021)	—	$74^{\circ} 35,2'$	
(001) : ($\bar{2}21$)	$81^{\circ} 49'$	$81^{\circ} 29'$	
(100) : (110)	—	$60^{\circ} 49'$	
(100) : (201)	—	$23^{\circ} 55,5'$	
(100) : ($\bar{2}01$)	—	$28^{\circ} 8'$	
(100) : ($\bar{2}21$)	$63^{\circ} 55'$	$63^{\circ} 56,5'$	
(221) : (110)	—	$13^{\circ} 11,5'$	
($\bar{2}21$) : ($\bar{1}10$)	—	$13^{\circ} 46,5'$	
(221) : (201)	—	$56^{\circ} 16,2'$	
(221) : ($\bar{2}01$)	—	$60^{\circ} 7,2'$	
(221) : (021)	—	$27^{\circ} 38,2'$	
($\bar{2}21$) : (021)	—	$28^{\circ} 55,2'$	
(221) : ($\bar{2}\bar{2}1$)	$112^{\circ} 48'$	$112^{\circ} 32,5'$	
(221) : ($\bar{2}21$)	—	$120^{\circ} 14,5'$	

Vollkommene Spaltbarkeit nach $\{001\}$. Opt. Achsenebene $\parallel \{010\}$.

2-Monomethyl-d-glucose-dibenzylmercaptal.

Auch diese Verbindung wurde von Pacsu dargestellt und ursprünglich als 4-Monomethyl-d-glucose-dibenzylmercaptal beschrieben (1—2). Die Konstitution erwies sich später als 2-Monomethyl-d-glucose-dibenzylmercaptal (3—8). Schmelzp. 190—191°, nach Schinle 193°. Gemessen wurden die von Pacsu aus alkoholischer Lösung dargestellten Kristalle.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0,5334 : 1 : 1,0755.$$

Die nach {001} tafeligen, in der Richtung der *b*-Achse gestreckten Kristallnadeln (Fig. 2) bilden rosettenartige Gruppen. Die Kristalle sind in Richtung der *b*-Achse gestreift. Die Flächen sind — außer der vorherrschenden {001} — nicht gut ausgebildet.

Sichere Formen:

$$\begin{aligned} c &= \{001\} \\ d &= \{101\} \\ m &= \{011\} \\ n &= \{041\}. \end{aligned}$$

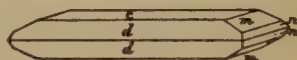


Fig. 2.

Schlecht ausgebildete Formen: {201}, {401}, {102}, {104}.

Wichtigste Winkelwerte:	beob.	ber.	Grundwerte
(001) : (101)	63° 38'	—	
(001) : (011)	47° 5'	—	} Grundwerte
(001) : (041)	76° 47'	76° 55'	
(001) : (201)	etwa 77°	76° 5'	
(001) : (401)	etwa 82°	82° 56'	
(001) : (102)	etwa 44° 14'	45° 15'	
(001) : (104)	etwa 28°	26° 14'	
(001) : (111)	—	66° 24'	
(101) : (011)	etwa 72°	72° 24'	
(101) : (041)	—	84° 14'	
(100) : (110)	—	28° 10'	
(100) : (101)	—	26° 22'	
(101) : (111)	—	25° 38'	

Spaltbarkeit deutlich nach den drei Endflächen. Die Spaltbarkeit nach {100} ist besser als die nach {010}.

Opt.: Achsenebene \parallel {010}. Wahrscheinlich: $a = \alpha$, $b = \beta$, $c = \gamma$.

Angeführte Literatur.

- 1) E. Pacsu, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 849. 1924.
- 2) E. Pacsu, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1455. 1925.
- 3) P. Brigl und R. Schinle, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1716. 1929.
- 4) P. Brigl und R. Schinle, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2884. 1930.
- 5) P. A. Levene usw., Science 78, 291. 1931.
- 6) R. Schinle, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2361. 1931.
- 7) E. Pacsu, Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 51. 1932.
- 8) R. Schinle, Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 315. 1932.

Mineralog. Petrograph. Institut der Universität Budapest.

Eingegangen den 20. Juli 1932.

Die Glanzkohle, A Different Form of Carbon?

By Sterling B. Hendricks in Washington, D. C.

Hard lustrous forms of carbon have repeatedly been described in the literature and evidence has been adduced for their being crystallographically different from diamond or graphite. The material in general is made by slow deposition of carbon upon a hot surface¹⁾. Hofmann and Röchling²⁾ prepared "glanzkohle" and demonstrated its great hardness, approaching that of corundum, and its chemical inertness. Powder diffraction patterns of the substance, while resembling that of graphite, showed certain peculiarities which were interpreted as indicative of a crystal structure different from that of graphite.

I recently have obtained, through the courtesy of the Dow Chemical Company of Midland, Michigan, a considerable amount of material that would probably be described as "glanzkohle". It was formed very slowly as a coating (5 mm. thick) in hot carbon tubes (800°) through which benzene vapor was being passed. It is a gray somewhat porous material susceptible of high polish. The hardness of some pieces is greater than that of corundum. Microchemical analyses kindly carried out by Dr. Milner of this laboratory gave:

(1)	98.92% C	0.91% H	No ash
(2)	98.76% C	0.73% H	No ash

The presence of some hydrogen is consistent with results obtained by others.

X-ray powder diffraction photographs (CuK_α radiation) of the material described above have the following characteristics:

(1) A close resemblance to that of finely divided graphite with reflections, broad ones, only from (00.1), (11.1) and (10.0).

(2) An apparent displacement of (00.6) toward the central image $\sin^2 \theta/2$ obs. = .45, calc. = .47; (004) very diffuse.

(3) Diffuse scattering, approximately uniform in intensity, between the central image and the interference maxima, apparently related to the maxima.

Raman and Krishnimurti³⁾ observed diffuse scattering, of the type described, from finely divided samples of graphite. They suggested that the phenomenon was to be accounted for by scattering from the "free" electrons of the lattice. A different explanation in closer harmony with the observed characteristics of the substance is given below.

The forces normal to the plane of densest packing, (00.1), in graphite are such as to permit perfect cleavage normal to *c*. For this reason crystalline graphite is readily reducible to what might best be described as a "two dimensional colloid". The intensities of interference maxima in various

1) W. Luzi, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 214. 1892.

2) Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2071. 1923.

3) Nature 124, 53. 1929.

orders from the cleavage plane and from planes at not too great an angle to it [note (1)] should be markedly enhanced relative to other planes. The spacing of (00.4) of crystalline graphite represents the minimum separation of the cleavage planes. It is not unreasonable to expect a continuous series of separations greater than this minimum, decreasing in probability with increasing distance. This is consistent with the observations of Raman and Krishnimurti and (3) above. The roughly uniform intensity of the diffuse scattering is to be accounted for by the increase of the Lorentz factor and of the F value of carbon with increasing spacing, i. e., decreasing frequency of occurrence. The displacement of (00.6) suggests that the most probable spacing in "glanzkohle" is not that of the ideal graphite lattice.

In an aggregate of the postulated type a set of extended planes could be tilted relative to a second set and in this manner a "keyed" mass could be built up. Slippage should be prevented by the "keying" and thus the hardness should really approach that expected for graphite which might be as great as that of diamond. The mass, moreover, should not be susceptible to volume increases of its microscopic elements and thus should be inert under conditions yielding graphitic acid with normal graphite.

I would be glad to send samples of this material to anyone interested in it.

Washington, Bureau of Chemistry and Soils.

Received July 9th, 1932.

Autorenregister zu Band 83.

- Baier, Ernst, 141—144.
 Barth, Tom F. W., 405—414.
 Beevers, C. A. and Lipson, H., 123—135.
 Berg, W., 318—322.
 Bernal, J. D., 153—155.
 Braekken, H., 222—226.
 Brasseur, Henri, 493—495.
 Brill, Rudolf, 323—325.
 Brunowski, B. K., siehe Swjaginzeff, O. E.
 Carlsson, O. und Hägg, G., 308—317.
 Clouse, John Henry, 161—171.
 Egartner, L., Halla, F. und Schwarz, E., 422—425.
 Friedel, G., 42—55.
 Goßner, B. und Strunz, H., 415—421.
 Gruner, John W., 75—88, 394—404.
 Haag, F., 301—307.
 Hägg, Gunnar, 265—273, siehe auch Carlsson, O.
 Halla, Franz und Mehl, Ernst, 140, siehe auch Egartner, L.
 Halla, F. und Zimmermann, L., 497—498.
 Hassel, O. und Luzanski, N., 448—459.
 Helwig, G. V., 485—492.
 Hendricks, Sterling B., 503—504.
 Hermann, C. und Ruhemann, M., 136—140.
 Hofmann, W., siehe Rinne, F.
 Huzella, Th., 89—96.
 Ito, T. and West, J., 1—8, 384—393.
 Jong, W. F. de und Stek, H. J., 496.
 Kalb, Georg, 362—373.
 Klingner, Fritz-Erdmann, 325—327.
 Laves, F., siehe Zambonini, F.
 Lihl, F., 193—221.
 Lipson, H., siehe Beevers, C. A.
 Luzanski, N., siehe Hassel, O.
 Mehl, Ernst, siehe Halla, Franz.
 Morosow, A., siehe Orlowa, Marie.
 Mügge, O., 460—484.
 Nahmias, M. E., 329—339.
 Niggli, P., 111—112.
 Nowacki, W., 97—111.
 Ölander, Arne, 145—148.
 Oftedal, Ivar, 9—25, 157—158.
 Orlowa, Marie und Morosow, A., 150—152.
 Rawlins, F. I. G. und Snow, C. P., 41.
 Rinne, Friedrich, 227—242.
 Rinne, F. und Hofmann, W., 56—74.
 Ruhemann, M., siehe Hermann, C.
 Sauter, Erwin, 340—353.
 Schleede, A. und Wellmann, M., 148—149.
 Schubnikow, A. und Zinserling, K., 243—264.
 Schwarz, E., siehe Egartner, L.
 Schwarz, M. v. und Summá, O., 499—500.
 Seifert, H., 274—300.
 Sekanina, J., 117—122.
 Seljakow, N. J., 426—447.
 Snow, C. P., siehe Rawlins, F. I. G.
 Spaenhauer, Fritz, 113—116.
 Stek, H. J., siehe Jong, W. F. de.
 Stranski, I. N. und Krastanow, L., 155—156.
 Straumanis, M., 29—34.
 Strunz, H., siehe Goßner, B.
 Summa, O., siehe Schwarz, M. v.
 Swjaginzeff, O. E., 172—186.
 Swjaginzeff, O. E. und Brunowski, B. K., 187—192.
 Szádeczky, El. v., 501—502.
 Wellmann, M., siehe Schleede, A.
 West, J., siehe Ito, T.
 Witteborg, Werner, 374—383.
 Wooster, Nora, 35—41.

- Zachariasen, W. H. und Ziegler, G. E., 354—361. | Ziegler, G. E., siehe Zachariasen, W. H.
 Zimmermann, L., siehe Halla, F.
 Zambonini, F. † und Laves, F. 26—28. | Zinserling, K., siehe Schubnikow, A.

**Verzeichnis der Autoren, deren Bücher in Band 83
besprochen worden sind.**

Chudoba, Karl, 327.

Winchell, Alexander Newton, 159.

Sachregister zu Band 83.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

- | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>A.</p> <p>$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 323—325.
 Anauxit 87.
 Anisal-α-benzolazo-α_1-naphtylamin
 227—242.
 Amethyst 460—484.
 Ardennit 415—421.
 AuCd 145—148.</p> <p>B.</p> <p>Bertrandit 384—393.
 Bournonit 157—158.
 Butadiensulfone 340—353.</p> <p>C.</p> <p>CaB_2O_4 354—361.
 CaCrO_4, $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 161—171.
 $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ 422—425.
 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}$ 153—154.
 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_2\text{Cl}$ 153—154.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2\text{Cl}$ 153—154.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ 153—154.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$
 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{ON}_2 \cdot 2\text{HBr}$ 113—116.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O} \cdot \text{OH}$ 153—154.
 CuPbSbS_3 157—158.
 CuS 9—25.</p> <p>D.</p> <p>Diamant 42—55.
 Dickit 394—404.</p> | <p>F.</p> <p>Faujasit 374—383.
 FeCl_3 35—41.
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 323—325.</p> <p>G.</p> <p>Glanzkohle 503—504.</p> <p>H.</p> <p>Hauyn 405—414.
 $\text{H}_2\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_8$ 384—393.
 Hemimorphit 1—8.
 $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 1—8.</p> <p>K.</p> <p>Kalkspat 325—327.
 Kaolin 75—88, 403.
 Karbonate 493—495.
 KCl 91.
 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 265—273, 448—459.
 Kupfer-Zinnphasen 308—317.</p> <p>L.</p> <p>Letovicit 117—122.
 Leuzit 141—144.
 Linneit 374—383.
 Li_3PO_4 26—28.</p> <p>M.</p> <p>Methyl-glucosen 501—502.</p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

N.

Natrolith 140.

Na-W-Bronze 496. NH_4HF_2 448—459. $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 123—135.

Nosean 405—414.

O.

Olivin 26, 415—421.

Osmiridium 172—192.

P.

 $PbCl_2$ 222—226. $Pb(HCOO)_2$ 497—498.

Q.

Quarz 243—264, 460—484.

Quecksilber 136—140.

R.

 $Rb_2S_2O_8$ 265—273.

S.

Sodalit 405—414.

Steinsalz 56—74, 89, 429—447.

Sylvin 56—74.

T.

Triphylin 415—421.

W.

d-Weinsäure, Hydrate der 150—152.

Z.

Zn 29—34.

Zinn-Kupferphasen 308—317.

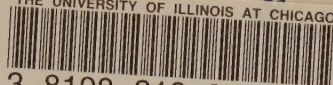
[illegible]

NOV 30 '76

RETD JUL 1 3 1984

DEMCO 38-297

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO



3 8198 318 803 952

